

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J 31/40, C07D 209/48, B01D 9/02, 11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J 21/00-38/74, C07D 209/48, B01D 9/02, 11/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS): imide catalyst; imide*catalyst*(regeneration+refinement+collection+separation) (in Japanese)

WPI/L (QUESTEL): imide*catalys?*(refin?+collect?+recyc?+separat?)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5030739, A (Hoffman-La Roche Inc.), 09 July, 1991 (09.07.91), Claims; description; column 4, lines 50 to 62; working example	1-3, 16, 18
Y	& JP, 7-74168, B2 Claims; description; column 7, lines 9 to 17; working example	1-18
A	& EP, 198351, A2	
Y	JP, 11-188265, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 13 July, 1999 (13.07.99), Claims; description; page 12, column 21, lines 25 to 32	29-35
A	(Family: none)	1-18, 19-28
X	JP, 63-5076, A (Kawasaki Kasei Chem. Ltd.), 11 January, 1988 (11.01.88), Claims; description; page 3, upper right column, line 15	29-35
Y	to lower left column, line 1; working example 1(2), (Family: none)	19
		19-28

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 June, 2001 (26.06.01)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2001 (03.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



E P . U S

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
[PCT 18 条、PCT 規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 F P - 0 1 0 0 4 P C	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 0 1 / 0 2 8 4 4	国際出願日 (日.月.年) 3 0 . 0 3 . 0 1	優先日 (日.月.年) 0 4 . 0 4 . 0 0
出願人 (氏名又は名称) ダイセル化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

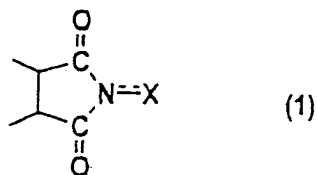
☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

下記式 (1) で表されるイミド単位を有するイミド化合物の存在下、基質を反応させて得られる反応混合物から、特定の溶媒を用いる晶析及び／又は抽出操作により、前記イミド化合物と反応生成物とを効率よく分離できる。



(式中、Xは酸素原子、ヒドロキシ基又はアシルオキシ基を示す)

また、前記イミド化合物と金属触媒とを含む混合物から、晶析、吸着及び／又は抽出操作により、前記イミド化合物と金属触媒とを効率よく分離できる。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 31/40, C07D 209/48, B01D 9/02, 11/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, C07D 209/48, B01D 9/02, 11/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS) : イミド触媒; イミド*触媒* (再生+精製+回収+分離)
 WPI/L (QUESTEL) : imide*catalys?*(refin?+collect?+recyc?+separat?)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5030739, A (Hoffman-La Roche Inc.) 9. 7月. 1991 (09. 07. 91), 特許請求の範囲, 明細書第4欄第50-62行, 実施例&JP, 7-741	1-3, 16, 18
Y	68, B2, 特許請求の範囲, 明細書第7欄第9-17行, 実施例&EP, 19	1-18
A	8351, A2	29-35
Y	JP, 11-188265, A (ダイセル化学工業株式会社) 13. 7月. 1999 (13. 07. 99), 特許請求の範囲, 明細書第12頁第21欄第25-32行 (ファミリーなし)	1-18, 19-28
A		29-35

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 06. 01

国際調査報告の発送日

03.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 63-5076, A (川崎化成工業株式会社) 11. 1月. 1988 (11. 01. 88), 特許請求の範囲, 明細書第3頁右上欄第15行-左下欄第1行, 実施例1 (2) (ファミリーなし)	19
Y		19-28



(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 10 月 11 日 (11.10.2001)

PCT

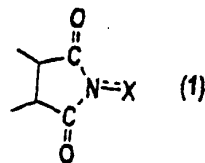
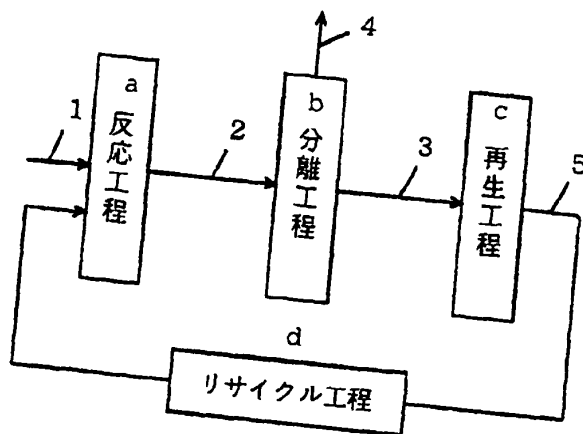
(10) 国際公開番号
WO 01/74487 A1

- (51) 国際特許分類:
209/48, B01D 9/02, 11/04
- (21) 国際出願番号:
B01J 31/40, C07D
- (22) 国際出願日:
PCT/JP01/02844
- (25) 国際出願の言語:
2001 年 3 月 30 日 (30.03.2001)
- (26) 国際公開の言語:
日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-102795 2000 年 4 月 4 日 (04.04.2000) JP
特願2000-102796 2000 年 4 月 4 日 (04.04.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三浦裕幸 (MIURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒676-0827 兵庫県高砂市阿弥陀町阿弥陀1710-3 Hyogo (JP). 渡邊仁志 (WATANABE, Hitoshi) [JP/JP]. 桑名章博 (KUWANA, Akihiro) [JP/JP]; 〒671-1262 兵庫県姫路市余部区上余部500 Hyogo (JP). 嶋村真美 (SHIMAMURA, Mami) [JP/JP]; 〒671-1234 兵庫県姫路市網干区新家1367-21 Hyogo (JP). 平井成尚 (HIRAI, Naruhisa) [JP/JP]; 〒671-1226 兵庫県姫路市網干区高田720 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 鎌田充生 (KUWATA, Mitsuo); 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満6丁目3番19号 フヨウビル10階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, ID, KR, SG, US.

(54) Title: METHOD OF SEPARATING IMIDE COMPOUND

[続葉有]

(54) 発明の名称: イミド化合物の分離方法



- a...REACTION STEP
b...SEPARATION STEP
c...REGENERATION STEP
d...RECYCLING STEP

(57) Abstract: A reaction mixture obtained by reacting a substrate in the presence of an imide compound having an imide unit represented by the formula (1) can be efficiently separated through crystallization and/or extraction with a specific solvent into the imide compound and a reaction product. (In the formula, X represents oxygen, hydroxy, or acyloxy.) Furthermore, a mixture comprising the imide compound and a metal catalyst can be efficiently separated through crystallization, adsorption, and/or extraction into the imide compound and the metal catalyst.

[続葉有]

WO 01/74487 A1



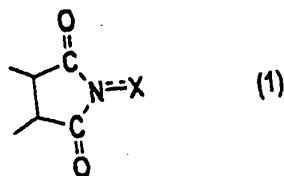
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約:

下記式 (1) で表されるイミド単位を有するイミド化合物の存在下、基質を反応させて得られる反応混合物から、特定の溶媒を用いる晶析及び／又は抽出操作により、前記イミド化合物と反応生成物とを効率よく分離できる。



(式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基又はアシルオキシ基を示す)
また、前記イミド化合物と金属触媒とを含む混合物から、晶析、吸着及び／又は抽出操作により、前記イミド化合物と金属触媒とを効率よく分離できる。

明 細 書

イミド化合物の分離方法

5

技術分野

本発明は、特定のイミド化合物の存在下、基質を反応させて得られる反応混合物から、反応生成物と前記イミド化合物とを分離する方法、イミド化合物と金属触媒とを分離する方法、ならびに反応に使用して失活したイミド化合物を再生する方法に関する。

10

背景技術

N-ヒドロキシフタルイミド、N-アセトキシフタルイミドなどのイミド化合物を利用すると、種々の反応（例えば、分子状酸素による酸化、カルボキシル化、ニトロ化、スルホン化、アシル化、ラジカルカップリング反応など）を温和な条件下で円滑に行える。

15

例えば、特開平 8-38909 号公報及び特開平 9-32762 6 号公報には、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物、必要により金属助触媒の存在下、基質（炭化水素、アルコールなど）を分子状酸素で酸化して、対応するアルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸などを製造する方法が開示されている。

20

また、特開平 9-278675 号公報には、前記イミド化合物を用いて共役化合物を酸化する方法が開示されている。特開平 10-316610 号公報には、前記イミド化合物の存在下、エーテル類を酸化して、エステル、酸無水物、ラクトンなどを製造する方法が開示されている。WO 99/50204 号公報には、前記イミド化合物及び共酸化剤の存在下、非芳香族性エチレン結合を有する化合物を分子状酸素により酸化して、対応するエポキシドを製造する方法、及び前記イミド化合物及び共酸化剤の存在下、ケトン

25

を分子状酸素で酸化して対応するエステル又はラクトンを製造する方法が記

載されている。

また、特開平 1 1 - 2 3 9 7 3 0 号公報には、イミド化合物の存在下、基質を窒素酸化物と反応させて、対応するニトロ化合物を得る方法、及び前記イミド化合物の存在下、基質を一酸化炭素及び酸素と反応させて、対応するカルボン酸を製造する方法が開示されている。WO 9 9 / 4 1 2 1 9 には、イミド化合物の存在下、基質を酸素及びビシナル（隣接する）ジカルボニル化合物（ピアセチルなど）と反応させると、温和な条件下でアシル化反応が進行することが開示されている。さらに、日本化学会 1 9 9 9 年春季年会予稿集には、N-ヒドロキシフタルイミドを触媒とし、 α 、 β -不飽和エステルとアルコールと酸素とを反応させると、ラジカルカップリング反応が進行して、 α -ヒドロキシー- γ -ブチロラクトンが良好な収率で生成することが報告されている。また、この文献には、N-ヒドロキシフタルイミドを触媒とし、アダマンタンなどの炭化水素類を酸素及び二酸化硫黄と反応させると、対応するスルホン酸が生成することが報告されている。

前述のように、イミド化合物は、広範な有機合成反応の触媒として利用されている。また、イミド化合物を種々の反応に利用した後、反応生成物と前記イミド化合物とを分離する方法も提案されている。例えば、特開平 1 0 - 1 1 4 7 0 2 号公報には、酸化触媒（イミド化合物）の存在下で基質を酸化させて得られた反応混合物から、反応生成物とイミド化合物とを分離する方法が開示されている。この方法では、水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用い、酸化反応生成物を水性溶媒相に、イミド触媒を非水溶性溶媒相にそれぞれ分配している。そのため、水溶性の反応生成物と、非水溶性の触媒との分離には適しているが、低極性又は非水溶性の反応生成物と、非水溶性の触媒とを分離するのは困難である。さらに、前記方法では、酸化反応生成物の種類によっては、水相からの水溶性生成物を分離するのが困難な場合がある。特に、反応を

促進するため金属触媒の共存下で反応させると、反応生成物の分離に加えて、酸化触媒と金属触媒とを効率よく分離することが困難である。そのため、金属触媒を分離回収し、再利用することも困難である。

5 また、前記イミド化合物を、種々の反応に触媒として利用すると、反応の経過とともに、イミド化合物が、対応するN-無置換イミド化合物や、窒素原子に隣接する酸素原子に基質が結合したN-置換オキシイミド化合物（例えば、N-アルコキシイミド化合物など）
10 などに変化し、触媒活性が大きく低下する。このような失活した触媒（失活触媒という場合がある）が、反応生成物の製品中に混入すると、製品の品質を低下させる虞がある。

また、前記失活触媒をそのまま反応系にリサイクルしても、所望の結果を得ることができない。そこで、失活した触媒を再生する方法として、特開平11-188265号公報には、失活したイミド
15 化合物をヒドロキシルアミン又は酸で処理する方法が開示されている。しかし、この方法は、イミド系触媒の再生収率が未だ十分でない。

従って、本発明の目的は、反応混合物から、反応生成物とイミド化合物とを効率よく分離する方法を提供することにある。

20 本発明の他の目的は、高純度の反応生成物を簡便に得ることができる方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、イミド化合物及び金属触媒を含む混合物から、イミド化合物と金属触媒とを効率よく分離する方法を提供することにある。

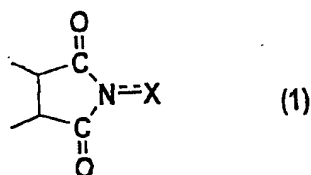
25 本発明の別の目的は、反応に利用して失活したイミド化合物を、簡便な方法で効率よく再生する方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討の結果、特定の

溶媒を用いる晶析及び／又は抽出操作により、イミド化合物と反応生成物を効率よく分離できること、ならびに晶析、吸着及び／又は抽出操作をによりイミド化合物と金属触媒とを効率よく分離できることを見出し、本発明を完成した。

- 5 すなわち、本発明では、下記式（１）で表されるイミド単位を有するイミド化合物の存在下、基質を反応させて得られる反応混合物から、（Ａ１）炭化水素類、鎖状エーテル類及び水から選択された少なくとも１種の溶媒を用いてイミド化合物を晶析させる溶媒晶析工程、（Ａ２）冷却晶析により反応生成物を晶析させる冷却晶析工程、
10 又は（Ｂ）少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用いて、反応生成物を非水溶性溶媒層に、イミド化合物を水性溶媒層に分配する抽出工程により、反応生成物と前記イミド化合物とを分離できる。



- 15 （式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基又はアシルオキシ基を示す）
溶媒晶析工程（Ａ１）において、炭化水素類は、炭素数４～１６の脂肪族炭化水素類又は炭素数４～１６の脂環式炭化水素類であり、鎖状エーテル類は、ジＣ_{１-６}アルキルエーテル又はＣ_{１-６}アルキルＣ_{６-１０}アリールエーテルであってもよい。反応生成物は、晶析溶媒に
20 可溶性の化合物（例えば、脂環式炭化水素類又は脂環式アルコール類の酸化反応生成物）などであってもよい。

冷却晶析工程（Ａ２）において、反応溶媒として、反応生成物に対して貧溶媒であり、かつイミド化合物に対して良溶媒である溶媒（例えば、カルボン酸類及び／又は炭化水素類）を用いてもよい。

- 25 反応生成物は、脂環式炭化水素類又はメチル基含有芳香族性化合物の酸化反応生成物（特に、炭素数６以上の脂肪族カルボン酸又は芳

香族カルボン酸)であってもよい。

抽出工程 (B) において、水性溶媒は、水であってもよく、塩基を含有していてもよい。また、反応生成物とイミド化合物との分離に先立って、反応混合物を加水分解処理に供してもよい。非水溶性溶媒は、炭化水素類、エーテル類、カルボン酸類などであってもよい。反応生成物は、脂環式炭化水素類又はメチル基又はメチレン基を有する芳香族炭化水素類の非水溶性酸化生成物 (例えば、環状アルコール、環状ケトン、環状炭化水素基を有するアルデヒド又はカルボン酸など) であってもよい。

10 さらに助触媒の存在下で基質を反応させてもよい。

また、本発明には、前記イミド化合物と金属触媒とを含む混合物から、前記イミド化合物と前記金属触媒とを分離する方法も含まれる。すなわち、この方法では、(C) 晶析溶媒を用いてイミド化合物を晶析させる溶媒晶析工程、(D) 吸着処理により金属触媒を吸着させる吸着工程、又は (E) 少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用いて、イミド化合物を非水溶性溶媒層に、金属触媒を水性溶媒層に分配する抽出工程により、イミド化合物と金属触媒とを分離する。

20 溶媒晶析工程 (C) において、晶析溶媒は水性溶媒 (特に水) であってもよい。イミド化合物は、芳香族イミド化合物であってもよく、金属触媒は、水性溶媒に可溶性である化合物であってもよい。

吸着工程 (D) において、イオン交換体を用いて吸着処理してもよい。

25 抽出工程 (E) において、水性溶媒は水であってもよく、非水溶性溶媒は、炭化水素類、アルコール類、ニトリル類及び/又はこれらの混合溶媒であってもよい。金属触媒は、水溶性であってもよい。

また、本発明には、前記式 (1) イミド化合物を反応に用いて、失活したイミド化合物から前記イミド化合物を再生する方法も含まれる。この再生方法は、失活イミド化合物を加水分解処理して、ジ

カルボン酸又はその塩に変換し、前記ジカルボン酸又はその塩、あるいは前記ジカルボン酸の反応性誘導体に、(i)ヒドロキシルアミンを反応させるか、又は(ii)O-置換ヒドロキシルアミンを反応させた後、酸で処理することにより、イミド化合物を再生できる。

- 5 なお、本明細書において、「晶析」には、比較的少量の溶媒を用いて目的化合物を洗浄又は結晶化処理するリンス又はリパルプ処理や沈殿をも含むものとする。

図面の簡単な説明

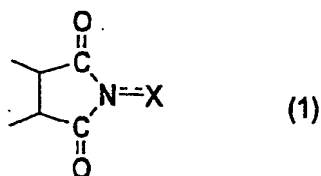
- 10 図1は本発明の製造プロセスの一例を示す概略工程図である。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明の方法では、下記式(1)で表されるイミド化合物の存在下、基質を反応させて得られる反応混合物から、反応生成物とイミド化合物とを分離する。この分離方法においては、(A)晶析[(A1)晶析溶媒を用いる溶媒晶析、(A2)冷却晶析など]操作により、イミド化合物を晶析又は非晶析成分として分離するか、あるいは水性溶媒を用いる抽出操作により、イミド化合物を水性溶媒に移行させることによって分離できる。

- 20 [イミド化合物]

イミド化合物は、下記式(1)で表されるイミド単位を有している。

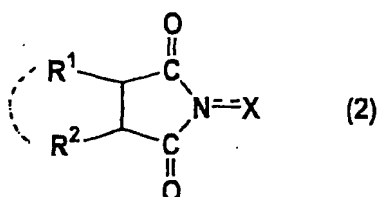


- 25 (式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基又はアシルオキシ基を示す)
アシルオキシ基としては、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオ

キシ(アセトキシ)、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシなどの炭素数1~6程度のアシルオキシ基(好ましくはC₁₋₄アシルオキシ基、特にアセチルオキシ基)が含まれる

5 なお、前記式(1)において、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、窒素原子NとXとの結合は単結合又は二重結合である。

前記式(1)で表される単位を有するイミド化合物(以下、式(1)のイミド化合物という場合がある)の具体例としては、例えば、下記式(2)で表される化合物が例示できる。



10

(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R¹及びR²は、互いに結合して二重結合、あるいは芳香族性又は非芳香族性環を形成してもよく、R¹及びR²により形成される芳香族性又は非芳香族性環は、前記式(1)で示されるイミド単位を少なくとも1つ有していてもよい。Xは前記に同じ)

15

前記式(2)の化合物において、置換基R¹及びR²のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素及びフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの炭素数1~10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基(好ましくはC₁₋₆アルキル基、特にC₁₋₄アルキル基)が含まれる。

20

25 アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれ、シクロ

アルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの C_{3-10} のシクロアルキル基が含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などの炭素数 1 ~ 10 程度のアルコキシ基、好ましくは C_{1-6} アルコキシ基、
5 特に C_{1-4} アルコキシ基が含まれる。

アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、 t -ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が 1 ~ 10 程度のアルコキシカルボニル基（好ましくは C_{1-6} アルコキシカルボニル基、さらに好ましくは C_{1-4} アルコキシカルボニル基）が含まれる。
10

アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数 1 ~ 6 程度のアシル基が例示できる。
15

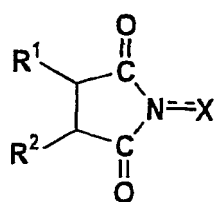
前記置換基 R^1 及び R^2 は、同一又は異なってもよい。また、前記式(2)において、 R^1 及び R^2 は互いに結合して、二重結合、あるいは芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は 5 ~ 12 員環、特に 6 ~ 10 員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環式環〔例えば、シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環、5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など〕、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環（縮合環を含む）が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。
20
25

前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、

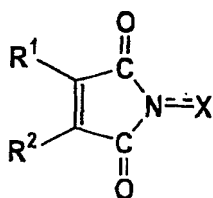
ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

なお、前記置換基 R^1 及び R^2 で構成される芳香族性又は非芳香族性環は、前記式 (1) で表されるイミド単位を少なくとも1つ（通常、1又は2）有していてもよい。例えば、 R^1 又は R^2 が炭素数2以上のアルキル基である場合、このアルキル基を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記式 (1) で表されるイミド単位を形成してもよい。また、 R^1 及び R^2 が互いに結合して二重結合を形成する場合、前記二重結合を含んで前記式 (1) で表されるイミド単位が形成されていてもよい。さらに、 R^1 及び R^2 が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の環を形成する場合、前記環を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記式 (1) で表されるイミド単位が形成されていてもよい。

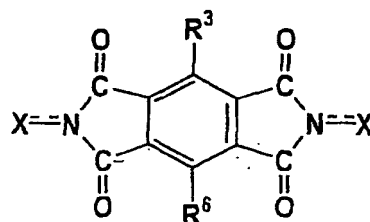
好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。



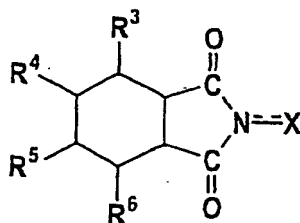
(1a)



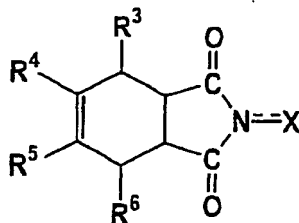
(1b)



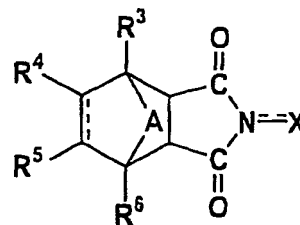
(1c)



(1d)



(1e)



(1f)

(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、

アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 $R^3 \sim R^6$ は、隣接する基同士が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の環を形成していてもよい。Aはメチレン基又は酸素原子を示す。 R^1 、 R^2 及びXは前記に同じ)

- 5 置換基 $R^3 \sim R^6$ において、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ハロゲン原子としては、前記と同様の基又は原子が例示できる。ハロアルキル基には、トリフルオロメチル基などのハロ C_{1-6} アルキル基などが挙げられらる。置換基 $R^3 \sim R^6$ は、通常、水素原子、炭素数1～4程度の低級アルキル基、カルボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。
- 10

イミド化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- 好ましいイミド化合物としては、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラブロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-アセトキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。
- 15
- 20

前記イミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン NH_2OH とを反応させて酸無水物基を開環した後、閉環してイミド化することにより調製できる。

- 25 前記酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸1, 2-無水物などの飽和又は不飽和芳香族性環状多価カルボ

ン酸無水物（脂環族多価カルボン酸無水物）、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環式多価カルボン酸無水物（脂環族多価カルボン酸無水物）、無水フタル酸、テトラブプロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメリット酸、
5 メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、1, 8 ; 4, 5 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。

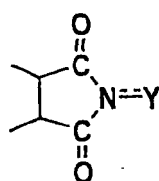
特に好ましい化合物には、環状イミド化合物〔脂環族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導される
10 N-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-アセトキシフタル酸イミドなどの芳香族イミド化合物（疎水性又は非水溶性イミド化合物）〕が含まれる。

なお、このようなイミド化合物は、種々の反応（例えば、酸化反応、カルボキシル化反応、ニトロ化反応、スルホン化反応、アシル
15 化反応、ラジカルカップリング反応など）の触媒として利用できる。特に、前記イミド化合物の存在下、基質と酸素とを接触させるだけで、アルコール類、ケトン類、カルボン酸類、ラクトン類などを高い選択率及び収率で得ることができる。

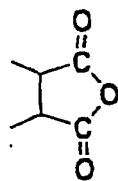
前記式（1）のイミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、
20 例えば、基質 1 モルに対して 1×10^{-6} モル（ 1×10^{-4} モル％）～1 モル（100 モル％）、好ましくは 1×10^{-5} モル（ 1×10^{-3} モル％）～0.5 モル（50 モル％）、さらに好ましくは 1×10^{-4} モル（ 1×10^{-2} モル％）～0.4 モル（40 モル％）程度であり、
25 1×10^{-4} モル（ 1×10^{-2} モル％）～0.35 モル（35 モル％）程度である場合が多い。

なお、前記イミド化合物は、反応に用いると、反応の種類や反応条件などにより、一部又は全部が失活又は変質する場合がある。このような失活又は分解物（失活触媒）の代表的な例としては、下記式（4）で表される単位を有する N-置換又は無置換環状イミド化

合物、及び式（５）で表される単位を有する環状酸無水物、及びこれらの開環誘導体などが挙げられる。



(4)



(5)

- 5 （式中、Yは水素原子又はアルコキシ基を示す）

アルコキシ基としては、例えば、基質（例えば、シクロアルカンなどの炭化水素類など）に対応する基が置換したオキシ基（例えば、C₃₋₂₀シクロアルキルオキシ基などの炭化水素基置換オキシ基）などが挙げられる。例えば、シクロヘキサンを基質として酸化した場合には、基Yがシクロヘキシルオキシ基である式（４）の単位を有する化合物が生成しうる。

また、前記イミド化合物として、例えばN-ヒドロキシフタルイミドを用いた場合には、反応中に還元されて生成したフタルイミド（式（４）において基Yが水素原子である化合物）、基質に対応するN-置換オキシフタルイミド（式（４）において基Yがアルコキシ基である化合物）、反応中に加水分解され、脱水により閉環して生成した無水フタル酸（式（５）の化合物）、及びこれらの開環誘導体（フタル酸などのジカルボン酸など）が生成しうる。

これらの失活触媒は、後述するイミド化合物の再生工程で再生できる。

〔助触媒〕

前記イミド化合物は助触媒と併用してもよい。助触媒（金属触媒又は金属助触媒という場合がある）としては、金属化合物、例えば、遷移金属化合物や、ホウ素化合物などのように周期表13族元素（ホ

ウ素B、アルミニウムAlなど)を含む化合物が含まれる。助触媒は、一種で又は二種以上組合わせて使用できる。

前記遷移金属の元素としては、例えば、周期表3族元素(例えば、スカンジウムSc、イットリウムYその他、ランタンLa、セリウムCe、サマリウムSmなどのランタノイド元素、アクチニウムAcなどのアクチノイド元素)、周期表4族元素(チタンTi、ジルコニウムZr、ハフニウムHfなど)、5族元素(バナジウムV、ニオブNb、タンタルTaなど)、6族元素(クロムCr、モリブデンMo、タングステンWなど)、7族元素(マンガンMnなど)、8族元素(鉄Fe、ルテニウムRu、オスミウムOsなど)、9族元素(コバルトCo、ロジウムRh、イリジウムIrなど)、10族元素(ニッケルNi、パラジウムPd、白金Ptなど)、11族元素(銅Cu、銀Ag、金Auなど)などが挙げられる。

特に、前記式(1)で表されるイミド化合物と組合せたとき、Ceなどのランタノイド元素、Tiなどの4族元素、V、Nbなどの5族元素、Cr、Mo、Wなどの6族元素、Mnなどの7族元素、Fe、Ruなどの8族元素、Co、Rhなどの9族元素、Niなどの10族元素、Cuなどの11族元素、B、Alなどの13族元素を含む化合物は、高い酸化活性を示す。

助触媒は、前記元素を含み、かつ触媒能を有する限り特に制限されず、水酸化物などであってもよいが、通常、前記元素を含む金属酸化物、水素化物、窒化物、酸素酸又はその塩、酸素酸エステル、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、配位化合物(錯体)、ヘテロポリ酸又はその塩などである場合が多い。また、ホウ素化合物としては、例えば、水素化ホウ素(例えば、ボラン、ジボラン、テトラボラン、ペンタボラン、デカボランなど)、ホウ酸(オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸など)、ホウ酸塩(例えば、ホウ酸ニッケル、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸マンガンなど)、 B_2O_3 などのホウ素酸化物、ボラザン、ボラゼン、ボラジン、ホウ素アミド、ホウ素イミ

ドなどの窒素化合物、 BF_3 、 BCl_3 、テトラフルオロホウ酸塩などのハロゲン化物、ホウ酸エステル（例えば、ホウ酸メチル、ホウ酸フェニルなど）などが挙げられる。

有機酸塩としては、例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、ナフテン
5 酸塩、オクチル酸塩、ステアリン酸塩などの C_{1-30} カルボン酸塩（ C_{2-24} カルボン酸塩など）が例示され、無機酸塩としては、例えば、硝酸塩、硫酸塩又はリン酸塩などが挙げられる。また、ハロゲン化物としては、例えば、塩化物や臭化物などが例示できる。

錯体を形成する配位子としては、OH（ヒドロキシ）、メトキシ、
10 エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などのアルコキシ基、アセチル、プロピオニルなどのアシル基、メトキシカルボニル（アセタト）、エトキシカルボニルなどのアルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、塩素、臭素などハロゲン原子、C
O、CN、酸素原子、 H_2O （アコ）、ホスフィン（例えば、トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィン）などのリン化合物、
15 NH_3 （アンミン）、NO、 NO_2 （ニトロ）、 NO_3 （ニトラト）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。錯体又は錯塩において、同種又は異種の配位子は一種又は二種以上配位していてもよ
20 い。

好ましい錯体には、前記遷移金属元素を含む錯体が含まれる。前記遷移金属元素と配位子とは適当に組合せて錯体を構成することができ、例えば、セリウムアセチルアセトナト、バナジウムアセチルアセトナト、コバルトアセチルアセトナト、ルテニウムアセチルア
25 セトナト、銅アセチルアセトナトなどであってもよい。

ヘテロポリ酸を形成するポリ酸は、例えば、周期表5族又は6族元素、例えば、V（バナジン酸）、Mo（モリブデン酸）及びW（タングステン酸）の少なくとも一種である場合が多く、中心原子は特に制限されない。ヘテロポリ酸の具体例としては、例えば、コバル

トモリブデン酸塩、コバルトタングステン酸塩、モリブデンタングステン酸塩、バナジウムモリブデン酸塩、バナドモリブドリン酸塩などが挙げられる。

助触媒として、周期表 7 族元素及び／又は 9 族元素で構成された
5 助触媒〔例えば、7 族元素を含む化合物と 9 族元素を含む化合物との組み合わせ（特に、マンガン化合物とコバルト化合物との組み合わせ）〕を使用すれば、脂肪族ジカルボン酸（特にアジピン酸）又は芳香族カルボン酸（テレフタル酸など）を効率よく生成できる。

前記金属触媒は、反応生成物又はイミド化合物を晶析可能な溶媒
10 （特に、水、含水溶媒などの水性溶媒など）に可溶であるのが好ましい。好ましい金属触媒としては、例えば、有機酸塩（酢酸塩など）、無機酸塩（硫酸塩など）、ハロゲン化物（塩化物など）、酸化物、錯体、ヘテロポリ酸、特に有機酸塩、錯体などが例示できる。

前記イミド化合物、又はイミド化合物（1）と助触媒とで構成さ
15 れる触媒系は、均一系であってもよく、不均一系であってもよい。また、触媒系は、担体に触媒成分を担持した固体触媒であってもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ペントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。固体触媒における触媒成分の担持量は、担体 100 重量部に対して、前記式
20 （1）のイミド化合物 0.1～50 重量部程度である。また、助触媒の担持量は、担体 100 重量部に対して、0.1～30 重量部程度である。

助触媒の使用量は、例えば、基質 1 モルに対して 1×10^{-6} モル
～ 0.7 モル、好ましくは 1×10^{-5} モル～ 0.3 モル、さらに好
25 ましくは 1×10^{-5} モル～ 0.1 モル（10 モル％）程度であり、 1×10^{-6} モル～ 1×10^{-2} モル、特に 1×10^{-6} モル～ 1×10^{-3} モル程度であってもよい。ヘテロポリ酸又はその塩を助触媒として使用する場合、基質 100 重量部に対して 0.1～25 重量部、好ましくは 0.5～10 重量部、さらに好ましくは 1～5 重量部程

度である。

助触媒は、液相反応系において、重量基準で、通常、1～10000ppm、好ましくは5～5000ppm、さらに好ましくは10～3000ppm程度の濃度で利用できる。

- 5 なお、イミド化合物と助触媒との割合は、例えば、イミド化合物／助触媒＝95／5～5／95（モル比）、好ましくは90／10～20／80（モル比）、さらに好ましくは85／15～50／50（モル比）程度である。

〔基質〕

- 10 基質の種類は特に制限されず、特開平9-327626号公報に開示されている種々の基質、例えば、炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類、複素環化合物、チオール類、スルフィド類、アミド類などが挙げられる。好ましい基質には、炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類などが含まれる。
- 15 炭化水素類としては、例えば、置換基を有していてもよい飽和又は不飽和脂肪族炭化水素類、置換基を有していてもよい飽和又は不飽和脂環式炭化水素類〔例えば、シクロアルカン類、環状オレフィン類、多環式シクロアルカン類、第三級炭素原子（メチン炭素）を含む橋かけ環式炭化水素類、縮合環式炭化水素類の水素添加物など〕、
- 20 部分水素添加縮合多環式炭化水素などの非芳香族性環を含む縮合環式炭化水素類、芳香族性環にメチル基又はメチレン基が結合した芳香族炭化水素類などが挙げられる。

- 飽和又は不飽和脂肪族炭化水素類としては、例えば、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカンなどのC₄₋₂₀飽和炭化水素；2-ブテン、イソブテンなどのC₄₋₂₀オレフィン炭化水素；ブタジエン（1, 3-ブタジエン）、イソプレン（2-メチル-1, 3-ブタジエン）などの共役ジエン類などの直鎖及び分枝状の脂肪族炭化水素（好ましくはイソブタンなどの分枝状飽和炭化水素、イソブテンなどの分枝状不飽和炭化水素、ブタジエン、イソブ
- 25

レンなどの共役ジエン類など)などが例示される。

飽和又は不飽和脂環式炭化水素類のうち、好ましい脂環式炭化水素類には、3～30員環、好ましくは3～25員環、特に3～20員環（例えば5～20員環、とりわけ5～16員環）程度の脂環式炭化水素類が含まれる。

シクロアルカン類としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロウンデカン、シクロドデカン、シクロトリデカン、シクロテトラデカン、シクロオクタデカン、シクロエイコサン、シクロドコサン、シクロテトラコサン、シクロトリアコンタンなどの C_{3-30} シクロアルカン、好ましくは C_{4-20} シクロアルカン、さらに好ましくは C_{4-16} シクロアルカンなどが挙げられる。

環状オレフィン類としては、例えば、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデセンなどの C_{3-30} シクロアルケン、好ましくは C_{4-20} シクロアルケン、さらに好ましくは C_{4-16} シクロアルケン);シクロアルカジエン類（例えば、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロヘプタジエンなどのシクロヘプタジエン、1, 5-シクロオクタジエンなどのシクロオクタジエンなどの C_{3-30} シクロアルカジエン、好ましくは C_{4-20} シクロアルカジエン、さらに好ましくは C_{4-16} シクロアルカジエンなど)、シクロアルカトリエン類（例えば、シクロオクタトリエンなどの C_{4-16} シクロアルカトリエンなど)、シクロアルカテトラエン類（例えば、シクロオクタテトラエンなどの C_{4-16} シクロアルカテトラエンなど)などが挙げられる。

橋かけ環式炭化水素類には、例えば、二環式炭化水素（例えば、ピナン、ピネン、ボルナン、ノルボルナン、ノルボルネン、ビスクロ[3. 2. 1]オクタン、ビスクロ[4. 3. 2]ウンデカンなど)、三環式炭化水素（例えば、アダマンタン、エキソトリシクロ[5.

2. 1. 0^{2,6}] デカン、エンドトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンなど)、四環式炭化水素 (例えば、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカンなど) などの他、ジシクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエンなどのジエンの二量体、これらの二量体の水素添加物 (例えば、ジシクロヘキサン、ジシクロペンタンなど) およびこれらの誘導体やテルペン類 (例えば、単環式モノテルペン、二環式モノテルペン、単環式セスキテルペン、二環式セスキテルペン、三環式セスキテルペン、ジテルペン、トリテルペン、テトラテルペン、ポリテルペン及びこれらの誘導体など) などが挙げられる。
- 5
- 10 橋かけ環式炭化水素類としては、環を構成する炭素数が 7 ~ 16 程度 (特に炭素数 6 ~ 14 程度) の二環式ないし四環式炭化水素 (例えば、ピナン、ボルナン、ノルボルナン、ノルボルネン、アダマンタンなど) を用いる場合が多い。
- 完全又は部分水素添加縮合多環式炭化水素などの非芳香族性環を含む縮合多環式炭化水素類には、例えば、アセナフテン、フルオレン、テトラリン、インデン、インダン、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロフェナレン、パーヒドロアセナフチレン、デカリン、ヘキサヒドロインダンなどが挙げられ、
- 15 5 ~ 8 員環 (特に 5 又は 6 員環) が縮合している場合が多い。
- 20 縮合多環式炭化水素類又は橋かけ環式炭化水素類などの多環式炭化水素類には、少なくとも一つのメチリジン基 (すなわち、メチン炭素-水素結合-CH<) を橋頭位及び/又は接合位 (環と環との接合位) に有する化合物が含まれる。
- 芳香族性環にメチル基又はメチレン基が結合した芳香族炭化水素
- 25 類は、少なくとも一つのメチル基又はメチレン基が芳香族性環に置換した化合物であればよく、芳香族性環は、芳香族性炭化水素環、芳香族性複素環の何れであってもよい。このような化合物として、例えば、トルエン、(o-, m-, p-) キシレン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、メシチレン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベ

ンゼン、デュレン、4-*t*-ブチル-1-メチルベンゼン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、*o*-, *m*-又は*p*-エチルトルエン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、1, 5-ジメチルナフタレン、2, 5-ジメチルナフタレン、1-メチルアントラセン、2-メチルアントラセン、9-メチルアントラセン、4, 4'-ジメチルビフェニル、ジベンジル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタンなどが挙げられる。これらのなかでも、メチル基の置換数が、分子中1~4個程度のC₆₋₁₀芳香族炭化水素などが特に好ましい。

- 10 好ましい炭化水素類には、(1) 共役ジエン類(例えば、ブタジエン、イソプレンなど)(2) 不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物(例えば、2-ブテンなどのC₄₋₂₀オレフィン炭化水素など)、(3 a) シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの5~16員環のシクロアルカン、(3 b) シクロヘキセンなどの
- 15 5~16員環のシクロアルケン、(4) 非芳香族性環(例えば、シクロアルカン環又は複素環)を含む縮合環式化合物(例えば、デカリン、テトラリン、フルオレンなど)、(5) 第三級炭素原子(メチン炭素)を含む橋かけ環式炭化水素(例えば、アダマンタン、ノルボルネンなど)、(6) 芳香族性環にメチル基又はメチレン基が結合した芳香族炭化水素(例えば、トルエン、(*o*-, *m*-, *p*-)キシレン、*p*-*t*-ブチルトルエンなどの1~4個のメチル基を有するC₆₋₁₀芳香族炭化水素; ジフェニルメタンなどのメチレン基が芳香環に結合した芳香族炭化水素等)などが含まれる。
- 20

- 基質としてのアルコール類には、前記炭化水素類のアルコール誘導体が含まれ、例えば、脂肪族一価又は多価アルコール類、脂環式一価又は多価アルコール類、あるいは芳香族一価又は多価アルコール類などが含まれる。
- 25

脂肪族一価アルコール類には、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、イソブタ

ノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、ミリスチルアルコール、1-ヘキサデカノールなどのC₁₋₂₀ 飽和脂肪族アルコール（好ましくはC₁₋₁₂ 飽和脂肪族アルコール、さらに好ましくはC₁₋₈ 飽和脂肪族アルコール）；アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、シトロネロール、ゲラニオールなどのC₂₋₂₀ 不飽和脂肪族アルコール（好ましくはC₃₋₁₀ 不飽和脂肪族アルコール）などが挙げられる。

脂肪族多価アルコール類には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ピナコール、グリセリンなどが挙げられる。

脂環式一価アルコール類には、例えば、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、シクロデカノール、シクロウンデカノール、シクロドデカノール、シクロテトラデカノール、シクロエイコサノール、メチルシクロヘキサノール、シクロヘキセン-1-オール、シクロオクテン-1-オール、シクロゲラニオール、ボルネオール、メントール、アダマンタノール、カンフェニロール、ボルネオールなどの5～30員環の脂環式一価アルコールなどが挙げられる。好ましい脂環式一価アルコール類には、5～30員環、好ましくは5～25員環、特に5～20員環（例えば、5～16員環）の化合物（シクロアルカノール、多環式シクロアルカノールなど）が含まれる。

脂環式多価アルコール類には、例えば、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、アダマンタンジオール、アダマンタントリオールなどが挙げられる。

芳香族アルコール類には、例えば、ベンジルアルコール、サリチルアルコール、ベンズヒドロール、フェネチルアルコールなどのC

6-20 アリールアルコール（好ましくはC₇₋₁₂ アリールアルコールが挙げられる。

これらのアルコールのうち第一級又は第二級アルコールが好ましく、脂肪族アルコール、脂環式アルコール及び芳香族アルコールの
5 何れであってもよい。

好ましいアルコール類には、(a)不飽和結合に隣接する部位にヒドロキシル基を有する化合物（例えば、アリールアルコール、ベンジルアルコール、ベンズヒドロールなどの不飽和脂肪族アルコールや芳香族アルコールなど）、(b)脂環式アルコール（例えば、シクロ
10 ヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどのC₅₋₁₆ シクロアルカノールなど）、(c)第三級炭素原子（メチン炭素）を有する脂環式アルコール（例えば、ボルオネールなど）などが含まれる。

基質としてのアルデヒド類には、前記炭化水素類のアルデヒド誘導体が含まれ、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロ
15 ピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキサナール、オクタナール、ノナナールなどのC₁₋₂₀ 飽和脂肪族アルデヒド（好ましくはC₁₋₁₀ 飽和脂肪族アルデヒド）；アクロレイン、ゲラニアル、シトロネラールなどの不飽和脂肪族アルデヒド；グリオキザール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピン
20 ンアルデヒド、ピメリンアルデヒド、スベリンアルデヒド、セバシンアルデヒドなどの脂肪族ポリアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド類；ベンズアルデヒド、オキシベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド、サルチルアルデヒド、アニスアルデヒド、1-ナフチルアルデヒド、バニリン（バニルアルデヒド）、フタルアルデヒド、イソフ
25 タルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド；ホルミルシクロヘキサンの脂環式アルデヒド；ニコチンアルデヒド、フルフラールなどの複素環アルデヒドなどが挙げられる。

基質として用いるケトン類には、前記炭化水素類のケトン誘導体が含まれ、例えば、脂肪族ケトン類、脂環式ケトン類、芳香族ケト

ン類、複素環ケトン類などが含まれる。

脂肪族ケトン類には、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、ピナロンなどのC₂₋₂₀脂肪族ケトン（好ましくはC₂₋₁₂脂肪族ケトン）などが含まれる。

脂環式ケトン類には、例えば、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、シクロノナノン、シクロデカノン、シクロウンデカノン、シクロドデカノン、シクロテトラデカノン、シクロオクタデカノン、シクロエイコサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2-エチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、4-クロロシクロヘキサノン、4-メトキシシクロヘキサノン、シクロヘキサンジオン、シクロペンテノン、シクロヘキセノン、シクロオクテノン、シクロデセノン、メントン、カンファーなどの4~30員環の脂環族ケトン（環状ケトン）などが含まれる。好ましい脂環族ケトン類には、5~20員環、特に5~16員環の化合物が含まれる。

芳香族ケトン類としては、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、デオキシベンゾイン、1-ナフタレノンなどが挙げられる。複素環ケトン類としては、例えば、インデン-1-オン、1,2,3-インダントリオン、フルオレン-9-オン、4-ピラノンなどの複素環ケトンなどが挙げられる。

基質として用いるアミン類としては、第一級又は第二級アミンが好ましく、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、エチレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、ヒドロキシルアミン、エタノールアミンなどの脂肪族アミン類；シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミンなどの脂環式アミン類；ベンジルアミン、トリイジンなどの芳香族アミン類などが例示される。

基質として用いる複素環化合物としては、(a)非芳香族性複素環

化合物又は非芳香族性複素環を含む縮合環式炭化水素（例えば、ピラン、ピラゾリン、ピペリジン、ピペラジン、インドリン、イソインドリン、クロメン、キサントエン、クロマン、イソクロマンなど）、及び非芳香族性複素環にアルキル基（例えば、メチル、エチル基などの炭素数 1 ～ 6 程度のアルキル基など）が置換している、前記非芳香族性複素環化合物又は非芳香族性複素環を含む縮合環式炭化水素、(b) 芳香族性複素環を有し、且つ芳香族性複素環の隣接位にメチル基またはメチレン基を有する複素環化合物（例えば、2-メチルフラン、2, 5-ジメチルフラン、2-メチルチオフェン、2, 5-ジメチルチオフェン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2, 5-ジメチルピリジン、3-エチルピリジン、2-メチルキノリンなどの、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子から選択された 1 ～ 3 個のヘテロ原子を含む芳香族性複素環に炭素数 1 ～ 6 程度のアルキル基が置換している複素環化合物など）などが例示される。

基質として用いるチオール類としては、例えば、エタンチオール、フェニルメタンチオールなどが挙げられ、スルフィド類としては、例えば、ジエチルスルフィド、メチルプロピルスルフィド、ジフェニルスルフィドなどが挙げられる。また、アミド類には、例えば、ホルムアミド、アセトアミドなどが含まれる。

なお、基質としては、種々の置換基（ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環式基、オキソ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基など）を有する基質などを使用してもよい。

このような置換基を有する基質としては、例えば、炭素数 2 以上のアルキル基（例えば、エチル、プロピル、ブチル、*t*-ブチル、ヘキシル、オクチル基などの C_{2-10} アルキル基）、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素原子など）、カルボニル基を有する基質（シクロヘ

キサンノン、アダマンタノンなどのケトン類)、ヒドロキシル基を有する基質(シクロヘキサノール、アダマンタノールなどのアルコール類)、カルボキシル基を有する基質(カルボキシトルエンなどのカルボン酸類)又はその誘導体(エステルなど)、これらの混合物(K
5 Aオイル)やエステル類(シクロヘキシルアセテート、アセチルオキシトルエンなど)などが例示できる。

溶媒晶析工程(A1)を含む分離方法において、基質の種類は、特に制限されないが、特定の溶媒(炭化水素類、鎖状エーテル又は水)に対して可溶性の化合物を生成させる基質が好ましい。このよ
10 うな基質としては、例えば、脂環式炭化水素類[シクロアルカン類、多環式シクロアルカン類など]、脂環式又は芳香族アルコール類[前記シクロアルカン類又は芳香族炭化水素類に対応する対応するアルコール類など]などが挙げられる。

シクロアルカン類としては、前記例示のシクロアルカン類[例え
15 ば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、クロロシクロヘキサン、メトキシシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロドデカン、シクロペンタデカン、シクロオクタデカンなどのC₄₋₂₀シクロアル
20 カン(好ましくはC₄₋₁₆シクロアルカン、さらに好ましくはC₄₋₁₂シクロアルカン)]などが挙げられる。シクロアルカノール類としては、前記シクロアルカン類に対応するアルコール類[例えば、ヘキサノールなどのC₄₋₁₆アルコールなど]が挙げられる。

好ましいシクロアルカン類には、シクロヘキサン、メチルシクロ
25 ヘキサン、シクロオクタンなどのC₄₋₁₀シクロアルカン(好ましくはC₅₋₈シクロアルカン)が挙げられる。

多環式シクロアルカン類には、前記例示の橋かけ環式炭化水素や完全水素添加縮合多環式炭化水素類などが含まれ、例えば、橋頭位に第3級炭素原子を有する化合物(ボルナン、ノルボルナン、ノル

- ボルネンなどの2環式炭化水素類、トリシクロ[4.3.1.1^{2,5}]ウンデカン、ホモブレダン、アダマンタンなどの3環式炭化水素類、4環式炭化水素類、テルペン類など)、縮合多環式芳香族炭化水素類の水素添加物(例えば、デカリン、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレンなど)などが例示できる。多環式シクロアルカノール類としては、前記多環式シクロアルカノール類に対応するアルコール類[例えば、アダマンタノール、アダマンタンジオール、アダマンタントリオールなどの橋頭位にヒドロキシル基を有するアルコール類]などが挙げられる。
- 5 冷却晶析工程(A2)を含む分離方法において、基質の種類は、特に制限されず、晶析温度で水溶性の化合物を生成させる基質であってもよく、非水溶性化合物を生成させる基質であってもよい。好ましい基質は、非水溶性の化合物(例えば、常温(15~25℃程度)で固体の化合物)を生成させる。このような基質としては、例
- 10 えば、非水溶性カルボン酸を生成させる基質[特に、炭素数6以上(好ましくは6~16, さらに好ましくは6~12)の脂肪族カルボン酸を生成可能なシクロアルカン類又は多環式シクロアルカン類、あるいは芳香族カルボン酸(芳香族ジカルボン酸などの芳香族ポリカルボン酸など)を生成可能なメチル基含有芳香族性化合物など]
- 15 が挙げられる。

シクロアルカン類としては、前記例示のシクロアルカン類(例えば、C₆₋₁₆シクロアルカン、好ましくはC₆₋₁₂シクロアルカンなど)、又は前記例示の多環式シクロアルカン類(例えば、橋頭位に第3級炭素原子を有する化合物、縮合多環式芳香族炭化水素類の水素添加

25 物)などが例示できる。

メチル基含有芳香族性化合物としては、例えば、少なくとも一つ(例えば、1~10、好ましくは1~8個程度)のメチル基が芳香族性環に置換した化合物であればよく、芳香族性環は、芳香族性炭化水素環、芳香族性複素環のいずれであってもよい。メチル基含有

芳香族炭化水素類には、芳香族炭化水素環（ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジベンジル、スチルベンなどのジ又はトリアリール- C_{1-3} アルカンを含む）にメチル基が置換した種々の化合物、例えば、トルエン、（*o*-, *m*-, *p*-）キシレン、トリメチルベンゼン（1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼンなど）、テトラメチルベンゼン（1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼンなど）、ヘキサメチルベンゼン、4-*t*-ブチル-1-メチルベンゼン、2-メトキシ-1-メチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、1, 5-ジメチルナフタレン、2, 5-ジメチルナフタレンなどの1~6個程度のメチル基が置換した芳香族炭化水素類などが挙げられる。好ましいメチル基含有芳香族性炭化水素類には、メチル基の置換数が、分子中1~4個（特に1~2個）程度の C_{6-10} 芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン）などが含まれる。

メチル基含有複素環化合物としては、複素環にメチル基が置換した化合物、例えば、2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-メチルピラン、3-メチルピラン、3, 4-ジメチルピラン、メチルクロマン、ピコリン類（2-, 3-又は4-メチルピリジン）、ルチジン類（2, 3-ジメチルピリジン、2, 4-ジメチルピリジン、2, 5-ジメチルピリジン、3, 5-ジメチルピリジン）、コリジン類（2, 3, 4-トリメチルピリジン、2, 3, 5-トリメチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジンなど）、メチルインドール類（4-メチルインドール、5-メチルインドール、7-メチルインドールなど）などが例示できる。

抽出（B）の方法において、基質の種類は特に制限されないが、例えば、非水溶性溶媒に対して親和性又は溶出性を有する化合物を生成させる基質が好ましい。このような反応生成物としては、例えば、それぞれ炭素数5~30程度、好ましくは6~30程度の、ア

- ルコール類（例えば、脂肪族アルコール類（特に、一価アルコール類）、脂環式モノオール類、脂環式ジオール類など）、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類（例えば、脂肪族モノカルボン酸類、脂環式モノカルボン酸類、芳香族モノカルボン酸類や芳香族ジカルボン酸等の芳香族カルボン酸類、複素環カルボン酸類など）、エポキシ化合物、エステル類、酸無水物、ラクトン類、アセタール類、エーテル類、スルフィド類、アミド類、ラクタム類、シッフ塩基類、オキシム類、ニトロ化合物、有機硫黄酸類、炭化水素類などが挙げられる。特に好ましい反応生成物は、環状アルコール〔前記例示の脂環式アルコール（シクロヘキサノールなど C_{6-12} シクロアルカノール）、芳香族アルコール（ベンジルアルコールなどの C_{7-12} アラルキルアルコール）など〕、環状ケトン〔前記例示の脂環式ケトン（シクロヘキサノンなどの C_{6-12} シクロアルカノン）、芳香族ケトン（アセトフェノン、ベンゾフェノン、フルオレノンなどの C_{6-12} 芳香族ケトン）など〕、環状炭化水素基を有するアルデヒド〔前記例示の脂環式アルデヒド（ヘキサナールなどの C_{6-12} 脂肪族アルデヒド）、芳香族アルデヒド（ベンズアルデヒドなどの C_{7-12} 芳香族アルデヒド）など〕、環状炭化水素基を有するカルボン酸〔芳香族カルボン酸（安息香酸などの C_{7-12} 芳香族カルボン酸）など〕などが挙げられる。
- このような反応生成物を生成する基質としては、非水溶性化合物を生成可能な炭化水素類〔特に、脂環式炭化水素類（単環式又は多環式シクロアルカン類など）、メチル基又はメチレン基含有芳香族炭化水素類など〕などが挙げられる。

- このような基質としては、前記例示のシクロアルカン類（例えば、 C_{4-10} シクロアルカン、好ましくは C_{5-8} シクロアルカンなど）、又は前記例示の多環式シクロアルカン類（例えば、橋頭位に第3級炭素原子を有する化合物、縮合多環式芳香族炭化水素類の水素添加物）などが例示できる。

メチル基又はメチレン基含有芳香族炭化水素類としては、例えば、

前記例示の芳香族炭化水素類 [例えば、トルエン、キシレンなどのメチル基の置換数が、分子中 1 ~ 4 個程度の C_{6-10} 芳香族炭化水素、ジベンジル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタンなどのメチレン基を有する芳香族炭化水素類]、フルオレンなどのメチレン基を有する縮合多環式炭化水素類などが挙げられる。

[イミド化合物を利用した反応]

前記イミド化合物は、種々の反応（酸化反応、カルボキシ化反応、ニトロ化反応、スルホン化反応、アシル化反応、ラジカルカップリング反応など）において、触媒作用を有する。

10 (酸化反応)

前記イミド化合物の存在下で酸化反応を行うことにより、前記炭化水素類を、基質に対応するアルコール類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、エポキシ化合物、ラクトン、酸無水物、アセタール類、エステル類などの酸化物を生成できる。例えば、共役ジエン類の酸化により、対応するアルケンジオール類が生成する。例えば、ブタジエンの酸化により生成する酸化物はブテンジオール類（2-ブテン-1, 4-ジオール又は 1-ブテン-3, 4-ジオールのシス体又はトランス体）であり、特にヒドロキシル基の位置は制限されない。不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物を酸化すると、前記不飽和結合に隣接する部位が酸化される。

また、脂環式炭化水素類を酸化すると、環にヒドロキシル基又はオキシ基が導入され、条件によっては環が酸化的に開裂してジカルボン酸などが生成する。非芳香族性環を含む縮合環式化合物を酸化すると、前記非芳香族性環にヒドロキシル基又はオキシ基が導入され、条件によっては環が開裂してジカルボン酸などが生成する。第三級炭素原子（メチン炭素）を含む橋かけ環式炭化水素を酸化すると前記第三級炭素原子（橋頭位など）にヒドロキシル基が導入されたり、反応条件により、その隣接位にオキシ基が導入される。芳香族性環にメチル基又はメチレン基が結合した芳香族炭化水素を酸化

すると、前記メチル基又はメチレン基が酸化され、条件により、対応するアルコール、アルデヒド、ケトン又はカルボン酸が生成する。

アルコール類を、前記イミド化合物の存在下、酸素で酸化すると、対応するアルデヒド類、ケトン類又はカルボン酸類が生成する。例えば、脂環式アルコール類は、酸化の程度に応じて、対応する脂環式ケトン類又は多価カルボン酸が生成する。例えば、2-メチルシクロヘキサノールの酸化により、2-メチルシクロヘキサノン、さらには2-メチルアジピン酸が生成する。

アルデヒド類を、前記イミド化合物の存在下、酸素で酸化すると、対応するカルボン酸が生成する。例えば、アジピンアルデヒドの酸化により、アジピン酸が生成する。

ケトン類を前記イミド化合物の存在下で酸素酸化すると、対応するカルボン酸が生成する。例えば、ジエチルケトンの酸化により、酢酸とプロピオン酸が生成し、シクロオクタノンの酸化により、スベリン酸が生成する。

アミン類を前記イミド化合物の存在下で酸化すると、対応するシッフ塩基、オキシムなどが生成する。

複素環化合物の酸化により、対応するアルコール類、ケトン類又はカルボン酸類が生成する。例えば、基質の項で例示した複素環化合物(a)を酸化すると、非芳香族性複素環において、ヘテロ原子(例えば、酸素、硫黄又は窒素原子など)の隣接位のメチレン基がカルボニル基に変換され、対応するカルボニル基を有する化合物が生成する。また、前記複素環化合物(b)を酸化すると、芳香族性複素環の隣接位にメチル基を有する化合物からは、対応する複素環アルデヒド又は複素環カルボン酸が生成し、芳香族性複素環の隣接位にメチレン基を有する化合物からは、対応する複素環ケトンが生成する。

このような酸化反応は、通常、酸素雰囲気下で行われる。酸素源は、特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、

アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが好ましい。酸素の使用量は、基質の種類に応じて選択でき、通常、基質 1 モルに対して、0.5 モル以上（例えば、1 モル以上）、好ましくは 1～100 モル、さらに好ましくは 2～50 モル程度であり、通常、過剰モルの酸素を含有する酸素雰囲気下で反応が行われる。

反応は、予め十分な分子状酸素を反応装置内に供給した後、密閉系で行ってもよく、連続的に分子状酸素を流通させて行ってもよい。連続的に流通させる場合、酸素の流通速度は、前記使用量に対応した速度で供給できる。

なお、前記酸化反応において、アルデヒド類（特に、アセトアルデヒドなどの C_{1-6} アルデヒド類）、ケトン類及び／又はアルコール類などの共存下で反応させると、前記酸化反応を促進し、高効率で脂肪族ジカルボン酸又は芳香族カルボン酸を製造できる。また、ラジカル発生剤やラジカル促進剤などを併用すれば、反応が促進される場合もある。

（その他の反応）

また、前記基質（例えば、炭化水素類）を前記イミド化合物の存在下、(i) 酸素及び一酸化炭素、(ii) 窒素酸化物（ NO 、 NO_2 、 N_2O_3 など）、(iii) 硫黄酸化物（ SO_2 など）、(iv) ビシナルジカルボニル化合物、又は (v) ラジカル的な炭素－炭素結合形成反応の可能な化合物と反応させることにより、それぞれ、前記基質に対応する (i) カルボン酸、(ii) ニトロ化合物、(iii) 有機硫黄酸（スルホン酸など）、(iv) アシル化反応生成物（アルデヒド、ケトン）又は (v) 炭素－炭素結合形成反応生成物もしくはその誘導体（例えば、酸化体、ラクトン等の環化体など）が生成する。

例えば、第三級炭素原子（メチン炭素）を含む橋かけ環式炭化水素を、前記イミド化合物の存在下、酸素及び一酸化炭素、窒素酸化

物 (NO 、 NO_2 、 N_2O_3 など)、硫黄酸化物 (SO_2 など)、1, 2-ジカルボニル化合物、又はラジカル的な炭素-炭素結合形成反応の可能な化合物と反応させると、前記第三級炭素原子に、カルボキシ基、ニトロ基、スルホン酸基、アシル基、炭化水素基等が導入された化合物又はその誘導体が生成する。

〔反応溶媒〕

前記例示の反応は、反応に不活性な溶媒の非存在下で行ってもよいが、通常、溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などの有機カルボン酸類；ヘキサン、オクタン、ベンゼンなどの炭化水素類；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、ジクロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類；ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；水；およびこれらの混合溶媒などが挙げられる。

特に、酸化反応において、溶媒としては、通常、カルボン酸類 (酢酸など)、炭化水素類、アルコール類 (メタノール、2-エチルヘキサノールなど)、ケトン類、エステル類、エーテル類、ニトロ化合物、ニトリル類、アミド類、含水溶媒 (酢酸水溶液などの有機カルボン酸水溶液など) などが使用され、基質を溶媒として用いる場合も多い。なお、含水溶媒としては、高濃度 (例えば、40～99重量%、好ましくは60～95重量%、特に80～95重量%程度) の有機

溶媒を含む水溶液を用いていてもよい。

〔反応条件〕

なお、前記式(1)のイミド化合物を用いる反応では、比較的温和な条件であっても円滑に反応が進行する。反応温度は、イミド化合物や反応剤、基質の種類などに応じて適当に選択でき、例えば0
5 ～300℃、好ましくは30～250℃、さらに好ましくは40～200℃程度であり、通常、40～150℃（例えば、50～100℃）程度で反応する場合が多い。

特に、酸化反応においては、反応温度は、例えば、0～300℃、
10 好ましくは15～250℃、さらに好ましくは30～200℃程度であり、通常、50～190℃（特に70～190℃）程度で反応する場合が多い。

また、反応は、常圧または加圧下で行なうことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1～100atm（例えば、1.5～80
15 atm）、好ましくは2～70atm、さらに好ましくは3～50atm程度である場合が多い。

反応時間（流通式反応においては滞留時間）は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、1分～48時間、好ましくは2分～24時間、さらに好ましくは5分～8時間程度の範囲から適当に選択できる。
20 さらに、反応時間は、例えば、30分～48時間、好ましくは1～36時間、さらに好ましくは2～24時間程度の範囲から適当に選択してもよい。

なお、酸化反応において、反応系の水分量を、反応系全体に対して、3.0重量%以下（例えば、0～30重量%）、好ましくは3～2
25 0重量%（例えば、3～18重量%）、さらに好ましくは4～15重量%（例えば、4～10重量%）程度の範囲に調整すると、酸化反応を促進できるとともに、副生物の生成を抑制でき、カルボン酸などの反応生成物を高収率で得ることができる。

前記反応操作は、連続式、回分式、又は半回分式で行ってもよい。

また、反応は、水を除去しながら行う反応蒸留で行ってもよく、デカンターなどの水分離装置と組み合わせて水を除去する反応蒸留で行ってもよい。反応を二段階以上に分けて行ってもよい。反応装置としては、慣用の装置が使用でき、1又は複数の装置を使用してもよい。複数の装置を使用する場合、装置は直列及び／又は並列に接続してもよい。

[イミド化合物と反応生成物との分離方法]

前記反応（酸化反応など）により得られた反応混合物中には、種々の反応生成物（例えば、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類など）が生成する。さらに、反応に伴って、前記イミド化合物の活性が低下し、前述のような失活触媒が生成している場合もある。また、反応混合物中には、複数の反応生成物及び複数のイミド化合物が含まれていてもよい。

そこで、本発明では、前記反応混合物から、反応生成物とイミド化合物（失活又は分解物を含む）とを分離する。前記分離操作は、（A）晶析〔晶析溶媒を用いる溶媒晶析又はリパルプ（A 1）、冷却晶析（A 2）など〕操作により、イミド化合物を晶析又は非晶析成分として分離するか、あるいは（B）水性溶媒及び非水溶性溶媒を用いる抽出操作により、イミド化合物を水性溶媒相に移行させることによって行うことができる。なお、反応生成物及びイミド化合物の種類に応じて、蒸留操作により、反応生成物とイミド化合物とを分離してもよい。

[(A) 晶析]

晶析操作（A）では、反応生成物及びイミド化合物の種類に応じて、溶媒晶析（A 1）又は冷却晶析（A 2）により、イミド化合物を晶析又は非晶析成分として分離する。

（溶媒晶析工程 A 1）

溶媒晶析操作を利用する分離方法では、前記反応生成物と前記イミド化合物（分解生成物も含む）とを含む反応混合物を、炭化水素、

鎖状エーテル及び水から選択された溶媒を用いて、前記イミド化合物を晶析させ、固体として回収する。従って、この方法は、反応生成物が前記溶媒に対して可溶性である化合物（脂環式炭化水素類又は脂環式アルコール類の酸化反応生成物など）と、前記溶媒に対して不溶性のイミド化合物（芳香族イミド化合物など）とを分離するのに有利である。

使用する晶析溶媒は、反応生成物の種類に応じて適宜選択でき、反応生成物が低極性化合物（単環式 C_{4-16} シクロアルカン類の酸化生成物など）である場合には、前記溶媒として炭化水素又は鎖状エーテルを用いるのが好ましく、反応生成物が高極性化合物（水溶性化合物；複数の橋頭位を有する多環式シクロアルカン類の酸化生成物など）である場合には、前記溶媒として水を用いるのが好ましい。

本発明において、晶析（又はリパルプ）操作に用いる炭化水素類としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、
15 オクタン、イソオクタン、2-エチルヘキサン、デカンなどの炭素数4~20（好ましくは4~16、さらに好ましくは5~12）の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの炭素数4~20（好ましくは4~16、さらに好ましくは5~12）の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エ
20 チルベンゼンなどの炭素数6~12（好ましくは7~10）の芳香族炭化水素などが挙げられる。

また、鎖状エーテルとしては、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテルなどのジC₁₋₆アルキルエーテル、アニソールなどのC₁₋₆アルキル-C₆₋₁₀アリールエーテルが挙げられる。

これらの溶媒は単独又は２種以上を組み合わせて使用できる。特に好ましい溶媒には、ヘキサン等の炭素数４～１２の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の炭素数４～１２脂環式炭化水素、ｔ－ブチルメチルエーテルなどのジＣ_{１-４}アルキルエーテル類、及びこれらの

混合溶媒などが含まれる。

晶析又はリパルプ操作に用いられる炭化水素、鎖状エーテル又は水の使用量は、操作の種類（リパルプ又は晶析）、反応生成物の種類や含有量、イミド化合物の種類や含有量等によって異なるが、前記
5 混合物中に含まれるイミド化合物 100 重量部に対して、例えば 500～10000 重量部、100～10000 重量部程度の範囲で適宜選択できる。

また、晶析又はリパルプ操作に供する混合物（工程液）には、分離効率を損なわない範囲で前記炭化水素類、鎖状エーテル類及び水
10 以外の溶媒が含まれていてもよい。例えば、反応溶媒や、本発明の晶析又はリパルプ操作の前の段階でなされた抽出、晶析等の分離又は精製操作などに用いられた溶媒などが前記混合物（工程液）中に含まれていてもよく、また、分離性を高めるため、前記炭化水素類、
15 鎖状エーテル類又は水とともに他の溶媒（例えば、炭化水素類や鎖状エーテル類に対しては、これらと相溶する有機溶媒、水に対しては水溶性溶媒）を添加して晶析やリパルプ操作を行ってもよい。

このような溶媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機酸；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；N，N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類；クロ
20 ロホルム、ジクロロメタン、1，2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼン、ニトロメタンなどのニトロ化合物；酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチルなどのエステル類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；メタノール、
25 エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；アセトン、エチルメチルケトンなどのケトン類等が挙げられる。

なお、イミド化合物と反応生成物とを効率よく分離するために、前記晶析（又はリパルプ）操作において、反応混合物に含まれる特定晶析溶媒（炭化水素、鎖状エーテル又は水）の量（総量）は、前

記反応混合物中の溶媒（揮発成分を含む）全体に対して、例えば50重量%以上、特に70重量%以上（とりわけ90重量%以上）であるのが好ましい。

晶析処理温度は、処理の種類によっても異なるが、通常、-10℃
5 ~ +150℃程度、好ましくは0 ~ +100℃程度の範囲である。
上記処理はバッチ式、連続式等の何れの方式で行うこともできる。
処理は1回でも複数回でもよく、複数回行う場合には異なる処理を
2種以上組み合わせてもよい。晶析は溶液の冷却及び／又は濃縮に
より行うことができる。なお、リパルプは固体と溶媒との混合物を
10 攪拌等することにより行うことができる。晶析又はリパルプにより
得られた固体（イミド化合物）は、濾過、遠心分離などの慣用の固
液分離操作を利用することにより分離できる。分離されたイミド化
合物は、そのまま、或いは適宜な再生処理を施した後、触媒として
再利用できる。また、イミド化合物を分離した濾液（又は母液）を、
15 慣用の分離精製手段、例えば、濃縮、晶析、再結晶、抽出、蒸留、
カラムクロマトグラフィーなどの慣用の分離手段により、反応生成
物を単離することができる。

溶媒晶析工程（A1）の操作方法としては、例えば、（i）炭化水
素、鎖状エーテル又は水を反応溶媒（又は過剰量の反応成分）とし
20 て用い、反応中の系の組成変化等により、又は反応終了後の冷却若
しくは濃縮によりイミド化合物を晶析させるか、あるいは（ii）反
応混合液に、必要に応じて、濾過、濃縮、乾固、液性調整、抽出、
洗浄、晶析などの適宜な処理を施した後、炭化水素、鎖状エーテル
又は水を加えて、イミド化合物を晶析又はリパルプすることによっ
25 て行われる。

上記（ii）の態様のより具体的な例を挙げると、例えば、酸化反
応などの反応混合物から沈殿物を濾去し、濾液を濃縮した後、残渣
（濃縮液）に炭化水素又は鎖状エーテル（生成物が非極性化合物の
場合）あるいは水（生成物が極性化合物の場合）を加えて、イミド

化合物を晶析又はリパルプすることにより、イミド化合物を晶析成分（固体）として回収することができる。

- また、酸化反応などの反応混合物を濃縮した後、水を加えて、反応生成物及びイミド化合物を晶析させ、得られた結晶に炭化水素又は鎖状エーテルを加えてイミド化合物を晶析又はリパルプすることにより、イミド化合物を固体として回収してもよい。

- 特に、溶媒晶析工程（A 1）では、特定のイミド化合物（その分解生成物を含む）が、中程度の極性を有する溶媒には溶解しやすいが、極性の非常に低い溶媒や極性の著しく高い溶媒には溶解しにくい化合物である場合、反応生成物とイミド化合物とを含む混合物を特定の溶媒を用いた晶析工程に供すると、前記イミド化合物を固体として効率よく分離回収できる。そのため、溶媒除去工程などを新たに設ける必要がなく、簡単にイミド化合物を回収でき、コスト的にも有利である。

15 （冷却晶析 A 2）

冷却晶析 A 2 では、目的反応生成物（目的化合物）を晶析させ、かつイミド化合物を非晶析成分（溶媒相）に分配させることにより、反応混合物から目的反応生成物とイミド化合物とを分離する。

- 反応生成物は、反応溶媒により晶析可能な反応生成物であればよく、例えば、アルコール誘導体（エステル類など）、アルデヒド類であってもよいが、通常、アルコール類やケトン類、好ましくはカルボン酸類である。特に、非水溶性の化合物（例えば、常温（15～25℃程度）で固体の化合物）、例えば、カルボン酸類〔炭素数6以上（好ましくは6～16，さらに好ましくは6～12）の脂肪族カルボン酸、又は芳香族性カルボン酸類（芳香族性ジカルボン酸などの芳香族性ポリカルボン酸など）など〕、特に芳香族性カルボン酸類を、イミド化合物から分離する上で有用である。

冷却晶析工程（A 2）では、溶媒の存在下で反応を行い、反応生成物に対して貧溶媒で、前記イミド化合物に対して良溶媒である溶

媒を用いてもよい。前記溶媒は、反応溶媒として、反応温度において反応生成物およびイミド化合物が可溶であってもよい。このような溶媒を利用すると、冷却により反応混合物から反応生成物を晶析させることができるとともに、溶媒相にイミド化合物を分配させることができる。

5 反応溶媒としては、前記例示の溶媒〔例えば、カルボン酸類（酢酸など）、炭化水素類、アルコール類（メタノール、2-エチルヘキサノールなど）、ケトン類、エステル類、エーテル類、ニトロ化合物、ニトリル類、アミド類、含水溶媒（酢酸水溶液などの有機カルボン酸水溶液など）など〕などが挙げられる。特に、目的化合物が非水溶性カルボン酸〔特に炭素数6以上（好ましくは6～12）の脂肪族カルボン酸や芳香族性カルボン酸〕である場合、反応溶媒として低級カルボン酸（酢酸などのC₁₋₄アルカンカルボン酸、特に水溶性カルボン酸など）、アルコール類（メタノール、2-エチルヘキサノールなどのC₁₋₁₀アルコールなど）又は含水溶媒を用いることにより、反応混合物から前記非水溶性カルボン酸を効率よく晶析できる。

15 冷却晶析は、目的化合物と晶析溶媒（反応溶媒）とを含み、適当な温度（例えば、40～200℃程度）に加熱された反応混合液又は混合液を、-10℃～150、好ましくは0～100℃、さらに好ましくは10～80℃、特に室温程度に冷却することにより行うことができる。

なお、必要により、反応生成物に対して貧溶媒で、前記イミド化合物に対して良溶媒である溶媒（アルコール類など）を、反応終了後又は反応粗液を濃縮後、反応混合物に添加してもよい。

25 本発明の好ましい態様では、目的化合物としての非水溶性カルボン酸（アジピン酸などのC₆₋₁₀脂肪族カルボン酸；ベンゼンカルボン酸、複素環式カルボン酸などの芳香族カルボン酸）と、芳香族イミド化合物との分離に適用され、反応溶媒として、C₁₋₄アルカンカルボン酸（特に酢酸などのC₂₋₃アルカンカルボン酸）、アルコール

類 (C_{1-10} アルキルアルコール)、これらの混合溶媒又はこれらの含水溶媒が使用される。

- なお、(A) 晶析操作 (溶媒晶析工程 A 1 及び冷却晶析工程 A 2) において、反応を溶媒の存在下で行う場合、晶析効率を高めるため、
- 5 前記晶析工程 (A 1) 又は (A 2) に先立って、反応混合物を濃縮してもよく、濃縮することなく、反応混合物を晶析工程に供してもよい。また、目的化合物を含む非晶析又は晶析成分と、イミド化合物を含む晶析成分又は溶媒相 (非晶析成分) とは、濾過、デカンテーション、遠心分離などの簡単な操作で分離できる。晶析成分は、
- 10 必要であれば、洗浄、再結晶 (晶析)、抽出などの操作により精製してもよい。また、非晶析成分からは、分配 (抽出など)、晶析、濾過 (濾過洗浄など)、吸着、蒸留、乾燥又はこれらを組合せた操作により、反応生成物又はイミド化合物を分離してもよい。イミド化合物は、必要により再生して、反応系にリサイクルしてもよい。再生方法
- 15 としては、後述する方法を利用してもよい。

[(B) 抽出]

- 抽出工程 (B) を含む方法では、反応生成物と前記イミド化合物 (失活又は分解物を含む) とを、少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用いて抽出操作
- 20 を行い、反応生成物を非水溶性溶媒層に、イミド化合物を水性溶媒層にそれぞれ分配する。従って、この方法では、反応生成物が非水溶性の化合物 (環状アルコール、環状ケトン、環状炭化水素基を有するアルデヒド、環状炭化水素基を有するカルボン酸など) である場合に有利である。

- 25 また、イミド化合物としては、水性溶媒に対して親和性又は溶出性の高いイミド化合物 [例えば、脂肪族多価カルボン酸無水物から誘導されるイミド化合物] が好ましいが、非水溶性のイミド化合物 [脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるイミド化合物] であっても、抽出溶媒を選択すること

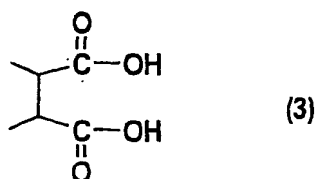
により効率よく分離可能であり、しかも後述するように、加水分解により水溶性で且つ容易にイミド化合物に再生可能な化合物に変換できるため、触媒として好適に使用できる。

(少なくとも水を含む水性溶媒)

- 5 少なくとも水を含む水性溶媒としては、水を主成分とする水性溶媒が使用できる。この水性溶媒には、水と他の水溶性有機溶媒（例えば、メタノールなどの C_{1-3} アルコール類、アセトンなどのケトン類、ジオキサン又はテトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸などの低級脂肪族カルボン酸など）との混合溶媒などが含まれる。混合溶媒中の有機溶媒の割合は、水に対して、例えば、0～60重量%
10 (通常0～25重量%)程度である。好ましい水性溶媒として、水が挙げられる。

- なお、水性溶媒として塩基を含有する水性溶媒を使用してもよい。塩基を含有する水性溶媒を用いると、イミド化合物のうち酸性の化合物、例えば、前記式(1)で表されるイミド単位のうちXがヒドロキシル基であるイミド化合物、前記式(4)で表される化合物のうちYが水素原子である化合物などは対応する塩を形成して、水性溶媒層に効率よく移行する。例えば、イミド化合物としてN-ヒドロキシフタルイミドを反応に使用した場合には、反応後の分配(抽出)操作の際、前記水性溶媒として塩基を含む水性溶媒を用いると、
15 残存するN-ヒドロキシフタルイミド、及びN-ヒドロキシフタルイミドの失活体であるフタルイミドは、それぞれ対応する塩を形成し、水性溶媒層に移行する。

- また、反応混合液に少なくとも塩基を含有する水性溶媒を添加して、例えば加熱により加水分解処理した後、分液させると、残存する式(1)のイミド化合物、前記イミド化合物の失活体である式(4)及び式(5)で表される単位を有する化合物並びにこれらの開環誘導体は、下記式(3)で表される単位を有するジカルボン酸の塩に変換される。
25



そのため、反応に用いたイミド化合物を前記ジカルボン酸の塩の形で、極めて効率よく水性溶媒層に移行させることができる。例えば、イミド化合物としてN-ヒドロキシフタルイミドを反応に使用した場合には、反応後の抽出操作に際し、塩基を含む水性溶媒を用い、加水分解処理を施すと、N-ヒドロキシフタルイミドやその失活体のほとんどがフタル酸の塩に変換され、水性溶媒層に移行する。なお、本発明においては、このような水性溶媒による加水分解処理も抽出操作の内に含めるものとする。なお、このように加水分解処理された失活イミド化合物は、後述するイミド化合物の再生方法に好適に使用される。

上記塩基としては無機塩基又は有機塩基を使用できる。無機塩基には、例えば、アンモニア；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩などが含まれる。有機塩基には、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミンなどの脂肪族アミン、N, N-ジメチルアニリンなどの芳香族アミン、モルホリン、ピペリジン、ピロリジンなどの環状アミン等のアミン類；ピリジンなどの塩基性含窒素複素環化合物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシドなどが含まれる。

(非水溶性溶媒)

抽出に用いる非水溶性溶媒としては、前記水性溶媒に対して分液可能であればよく、例えば、炭化水素類（例えば、脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類など）、アルコール類、ケトン類、エステル類、ニトロ化合物、ニトリル類、エーテル類、これらの混合溶媒などが挙げられ、反応生成物又はイミド化合物の種類などに応じて適当に選択できる。これらの疎水性（非水溶性）溶媒は、反応終了後に反応混合物に添加してもよく、反応溶媒として用いてもよい。

疎水性溶媒を反応溶媒として用いた場合、反応後は、水性溶媒に対する分液溶媒として用いることができる。また、基質として疎水性基質（例えば、炭化水素類、ケトン類など）を用いる場合、基質を反応溶媒として利用すると、反応後は、残存する基質を水性溶媒に対する分液溶媒として使用できる。

炭化水素類のうち、脂肪族炭化水素類には、例えば、ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカンなどの炭素数 5 ～ 15 の脂肪族炭化水素などが挙げられる。好ましい脂肪族炭化水素類には、炭素数 5 ～ 12（特に炭素数 6 ～ 10）の炭化水素などが含まれる。脂環式炭化水素類には、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの炭素数 5 ～ 15 の脂環式炭化水素などが挙げられる。好ましい脂環式炭化水素類には、炭素数 5 ～ 12 の脂環式炭化水素などが含まれる。芳香族炭化水素類としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、（*o*-, *m*-, *p*-）キシレン、*p*-*tert*-ブチルトルエンなどの炭素数 6 ～ 12 の芳香族炭化水素などが挙げられる。ハロゲン化炭化水素類としては、例えば、クロロメタン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロジフルオロメタン（フレオン）、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、ジクロロプロパン、ジクロロペンタン、クロ

ロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどが挙げられる。

アルコール類には前記炭化水素類のアルコール誘導体が含まれ、例えば、脂肪族アルコール類、脂環式アルコール類又は芳香族アルコール類などが挙げられる。脂肪族アルコール類としては、例えば、
5 ブタノール、ヘプタノール、ヘキサノール、メチルヘキサノール、エチルヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノールなどの炭素数 4 ~ 15 の脂肪族一価アルコールなどが挙げられる。脂環式アルコール類には、例えば、シクロヘキサノール、メチルシクロ
10 ロヘキサノール、エチルシクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノールなどの炭素数 5 ~ 15 の脂環式アルコールなどが含まれる。芳香族アルコール類としては、例えば、ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどの炭素数 6 ~ 12 の芳香族アルコールなどが例示される。

15 ケトン類として、前記炭化水素類のケトン誘導体が含まれ、例えば、鎖状ケトン類、環状ケトン類などが挙げられる。鎖状ケトン類には、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどの炭素数 4 ~ 15 の脂肪族ケトンなどが含まれる。また、環状ケトン類には、例えば、シクロヘキサノン、メチ
20 ルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノンなどの炭素数 5 ~ 15 程度の環状ケトンなどが例示される。

エステル類として、炭素数 3 ~ 20 のエステル化合物、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸 2-エ
25 チルヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸アミル、吉草酸エチル、ヘキサン酸エチル、ヘプタン酸エチル、オクタン酸エチル、デカン酸エチルなどの C_{2-10} 脂肪族カルボン酸 - C_{1-10} アルキルエステル；酢酸シクロヘキシル、酢酸シクロオクチルなどの C_{2-}

- 4 脂肪族カルボン酸 - C_{5-10} シクロアルキルエステル; 酢酸フェニル、
プロピオン酸フェニルなどのアリールエステル; 安息香酸メチル、
安息香酸エチル、安息香酸ブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジ
エチル、フタル酸ジブチルなどの C_{7-12} 芳香族カルボン酸 - C_{1-10}
5 アルキルエステルなどのエステル化合物などが挙げられる。

ニトロ化合物として、炭素数 2 ~ 10 のニトロ化合物、例えば、
ニトロエタン、ニトロプロパン、ニトロペンタンなどの脂肪族ニト
ロ化合物; ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ニトロトルエン、
ニトロキシレンなどの芳香族ニトロ化合物などが挙げられる。

- 10 ニトリル類としては、炭素数 7 ~ 12 のニトリル類、例えば、ベ
ンゾニトリルなどの C_{7-12} 芳香族ニトリル類などが挙げられる。

エーテル類には、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエ
ーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、 t -ブチルメチ
ルエーテル、アニソールなどの鎖状エーテル類などが含まれる。

- 15 好ましい非水溶性溶媒には、例えば、炭化水素類、ケトン類、エ
ステル類、ニトリル類、エーテル類などが含まれる。なかでも、炭
素数 5 ~ 15 の炭化水素類 (例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、
トルエンなど)、炭素数 4 ~ 15 のケトン類 (例えば、メチルエチル
ケトン、シクロヘキサノンなど)、炭素数 3 ~ 20 のエステル化合物
20 (例えば、酢酸エチル、酢酸フェニル、安息香酸メチルなど)、炭素
数 7 ~ 12 のニトリル類 (例えば、ベンゾニトリルなど)、炭素数 4
~ 12 のエーテル類などが好ましい。特に好ましい非水溶性溶媒と
しては、炭素数 5 ~ 12 の脂肪族又は脂環族炭化水素類、炭素数 4
~ 12 のエーテル類である。

- 25 (抽出操作)

抽出は、反応後の反応混合液又はその処理物 (例えば、濃縮、濾
過、抽出、蒸留、晶析等の処理を経た混合物) に、前記水性溶媒と
非水溶性溶媒とを加え、必要に応じて加熱等による加水分解処理を
施した後、攪拌等により混合し、分液させることにより行うことが

できる。なお、加水分解処理を施す場合には、前記加水分解処理後に非水溶性溶媒を添加してもよい。

なお、反応生成物にカルボン酸等の酸性化合物が含まれる場合、抽出に塩基を含有する水性溶媒を用いると、反応生成物と、イミド化合物（例えば、式（2）において R^1 及び R^2 が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の5～12員環を形成しているイミド化合物など）、失活触媒及び／又はそれらの加水分解生成物との分離が悪くなりやすい。このような場合、反応生成物であるカルボン酸等の酸性化合物を適宜な方法（例えば、晶析、蒸留など）で回収した後に、
5 10 15 20 25 他

親水性溶媒と疎水性（非水溶性）溶媒との割合は、反応生成物とイミド化合物触媒やその失活体の種類などに応じて適宜に選択でき、例えば、前者／後者（重量比）＝0.01／1～10／1、好ましくは0.05／1～5／1、さらに好ましくは、0.1／1～3／1程度であり、通常、0.2／1～2／1程度である。

抽出はバッチ式、連続式等の何れの方法でもよく、必要に応じて多段で行ってもよい。親水性溶媒と疎水性溶媒とを用いて反応混合物を抽出する回数は、酸化反応生成物と酸化触媒の種類に応じて適宜に選択でき、例えば1～5回程度、通常1～3回程度である。

抽出系のpHは、反応生成物の種類、イミド化合物触媒や失活触媒の種類により広い範囲で適宜選択でき、例えば5～10程度、好ましくは6～8程度である。触媒又は失活触媒を塩の形（加水分解生成物を含む）で回収する場合には、pHは10を超えていてもよい。

水性溶媒として塩基を含有する溶媒を用いる場合、前記塩基の量は、反応に使用したイミド化合物触媒1当量に対して、例えば1当量以上（例えば、1～20当量）、好ましくは1～10当量、さらに好ましくは1～5当量程度である。

本発明において、抽出に際しては加温してもよく、抽出温度は、例えば0～200℃、好ましくは5～150℃程度、さらに好ましくは10～130℃程度であり、通常15～100℃程度の温度で抽出する場合が多い。特に、塩基を含有する水性溶媒を用いて加水分解処理を行う場合には、加水分解を円滑に進行させるため、加温下で抽出操作を行うのが好ましい。この場合、分液は温度を低下させた後に行ってもよい。また、必要に応じて、抽出効率を高めるため、剪断力を作用させてもよく、常圧又は加圧下で抽出してもよい。

この抽出操作により、疎水性基を有する反応生成物は疎水性有機溶媒層に、イミド化合物は水性溶媒層にそれぞれ移行し、反応生成物とイミド化合物とを分離できる。

なお、イミド化合物（失活触媒を含む）は水性溶媒層より回収し（塩の場合には遊離化して）、反応系に循環又は再利用できる。また、水性溶媒層に移行した失活触媒又はその塩は、必要に応じて酸やアルカリによる加水分解、閉環反応、開環反応、遊離化等を行った後、ヒドロキシルアミンや酸と反応させることにより式（1）のイミド化合物に変換できる。また、水性溶媒層に移行した前記式（3）で表されるジカルボン酸の塩は、必要に応じて遊離化した後、ヒドロキシルアミンと反応させることにより式（1）のイミド化合物に変換可能である。こうして再生されたイミド化合物は反応系に循環、再利用できる。また、前記抽出操作により、助触媒を分離、回収し、これを反応系に循環、再利用してもよい。なお、イミド化合物の再生には、後述する再生方法を利用してもよい。

なお、前記特開平10-114702号公報には失活触媒について記載がないが、前記公報に記載の方法は失活触媒が存在する場合にも適用でき、例えば、反応生成物がアジピン酸などの極性の極めて高い化合物である場合には、抽出に用いる溶媒を適宜選択することにより、反応生成物を水性溶媒層に、イミド化合物触媒及び／又は失活触媒を非水溶性溶媒層に分配させることが可能である。

〔蒸留〕

本発明では、前記反応混合物から、反応生成物とイミド化合物とを蒸留操作により分離してもよい。

蒸留は、通常、蒸留塔を用いて行われ、蒸留塔の段数は、例えば、
5 1～100段、好ましくは5～80段、さらに好ましくは10～70段、特に10～60段程度であってもよい。蒸留操作は、低沸点成分（反応生成物など）と高沸点成分（イミド化合物など）の種類に応じて、塔頂温度－20℃～300℃（好ましくは0～250℃、さらに好ましくは20～200℃、特に40～200℃）程度、塔
10 底温度20～400℃、好ましくは30～300℃、さらに好ましくは50～250℃程度、圧力0.13kPa～2MPa、好ましくは1.3kPa～1MPa程度で行うことができる。また、適当な還流比（例えば、0.01～50、好ましくは0.1～40、さらに好ましくは1～30程度）で留出分を還流させながら行うことができる。

15 また、蒸発器を用いて行ってもよく、蒸発操作は、例えば、圧力0.13kPa～2MPa、好ましくは1.3kPa～1MPa程度、－20℃～300℃、好ましくは0～250℃、さらに好ましくは20～250℃、特に40～200℃程度の温度範囲で行うことができる。

この方法では、イミド化合物と反応生成物との沸点の差が大きい
20 場合に有利である。

〔イミド化合物及び反応生成物以外の成分の分離〕

反応混合物には、反応生成物及びイミド化合物（失活触媒を含む）のほか、反応原料（基質）、反応溶媒、金属化合物などの助触媒、副
生物〔目的化合物よりも低級の有機カルボン酸又はその誘導体（エ
25 ステルなど）など〕、反応促進剤、精製工程で用いられる溶媒などが含まれている場合がある。そのため、本発明の分離方法（A）及び（B）において、反応混合物中の各成分又は夾雑物などを予め分離するため、反応混合液を、濾過、濃縮、蒸留、希釈、液性調整、抽出、洗浄、晶析、乾燥、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の慣

用の分離精製操作に供した後、前記分離操作（A）又は（B）に供してもよい。

また、前記反応によって得られた反応混合物をそのまま、分離工程（A）又は（B）に供してもよい。この場合、前記未反応原料（基質）、助触媒、副生物などは、それぞれの特性に応じて、晶析又は非晶析成分、あるいは疎水性有機溶媒層又は水性溶媒層に分配される。各成分又は層に移行した未反応原料や助触媒などは、前記慣用の分離方法により回収することができる。

特に、副生物のうち、カルボン酸前駆体（基質に対応するアルコール類又はその誘導体、ケトン類、アルデヒド類など）は、分配（抽出など）、晶析、吸着、加水分解、ケン化、中和、蒸留（蒸発など）、濾過（濾過洗浄など）、乾燥又はこれらを組合せた操作により分離でき、必要により反応系にリサイクルできる。

また、反応混合物から、金属触媒を、濾過（濾過洗浄など）、脱溶媒又は濃縮、乾燥あるいはこれらを組合せた慣用の方法により分離してもよい。また、反応混合物をイオン交換樹脂などで吸着処理し、金属触媒を脱離、再生後、反応系にリサイクルしてもよい。なお、水可溶性の助触媒（酢酸塩など）を使用する場合、反応混合物から、金属触媒を水により抽出し、そのままりサイクルしてもよく、炭酸塩、酢酸塩に再生して反応系にリサイクルしてもよい。また、焼却灰化後、金属成分を回収、再生して反応系にリサイクルしてもよい。

なお、後述する特定の方法（C）（D）（E）により、前記分離操作（A）（B）に先だって反応混合物から、あるいは前記分離操作（A）（B）により得られた処理液から、金属触媒を分離してもよい。

25 [イミド化合物と金属触媒との分離]

本発明の別の分離方法では、前記イミド化合物と金属触媒とを含む混合液から、イミド化合物と、金属触媒とを分離できる。前記混合液は、前記反応（酸化反応など）によって得られた反応混合物であってもよい。

前記分離操作は、(C)晶析溶媒を用いてイミド化合物を晶析させる溶媒晶析工程、(D)吸着処理により金属触媒を吸着させる吸着工程、又は(E)少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用いて、イミド化合物を非水溶性溶媒層に、金属触媒を水性溶媒層に分配する抽出工程によって行うことができる。

[溶媒晶析工程 (C)]

溶媒晶析工程 (C) では、前記混合物から、晶析溶媒によりイミド化合物を晶析させて、イミド化合物と金属触媒とを分離する。

晶析溶媒としては、金属触媒の溶解特性に応じて、疎水性溶媒などの種々の溶媒（抽出溶媒）が使用できるが、水性溶媒により金属触媒を抽出又は分離する場合が多い。水性溶媒としては、水、水と水溶性溶媒との混合溶媒が使用できる。水溶性溶媒には、前記水性溶媒と同様に、例えば、カルボン酸類（酢酸などの C_{2-3} アルカンカルボン酸など）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの C_{1-4} アルキルアルコールなど）、ケトン類、ニトリル類、アミド類などが例示でき、これらの水溶性溶媒は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。なお、含水混合溶媒としては、例えば、5～95重量%、好ましくは25～90重量%、特に30～90重量%程度の水を含む混合溶液が使用できる。水性溶媒としては、通常、水が使用される。

溶媒晶析工程 (C) を利用する分離方法は、イミド化合物が芳香族イミド化合物であり、金属触媒が水性溶媒に可溶性化合物（特に、酢酸塩や錯体などの水溶性金属触媒）である場合に有利である。

晶析処理により分離されたイミド化合物と金属触媒とは、反応系にリサイクルしてもよい。また、イミド化合物と金属触媒は、必要により再生し、反応系にリサイクルしてもよい。

なお、金属触媒を含む非晶析成分（水性溶媒相）はそのまま反応系にリサイクルしてもよく、非晶析成分から金属触媒又は金属成分

を回収し、必要により再生し、反応系にリサイクルしてもよい。例えば、回収した金属触媒や金属成分は、必要により、炭酸塩、酢酸塩に再生したり、焼却灰化後、金属成分を回収して再生し、反応系にリサイクルしてもよい。金属触媒や金属成分の回収は、晶析、濾過（濾過洗浄など）、吸着（イオン交換樹脂などによる吸着と脱離）、脱溶媒又は濃縮、乾燥又はこれらを組合せた慣用の方法により行うことができる。

[吸着工程 (D)]

吸着工程 (D) では、吸着操作により、前記混合物からイミド化合物と金属触媒とを分離する。この方法では、特に制限されないが、疎水性イミド化合物と水溶性金属触媒とを分離するのに有利である。

前記吸着工程では、種々の吸着剤、例えば、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカゲル、シリカーアルミナ、チタニア、マグネシアなどが使用できる。これらの多孔質吸着剤の比表面積は、例えば、 $10 \sim 5000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 4000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 3500 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であってもよい。好ましい吸着剤には、イオン交換体、例えば、無機イオン交換体（非層状構造のイオン交換体、例えば、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナなど；層状構造のイオン交換体、例えば、四ケイ素雲母、モンモリロナイト、ヘクトライト、合成フッ素リチウムテニオライト、合成フッ素ヘクトライト、金属リン酸塩など）、有機イオン交換体（陰イオン交換樹脂、例えば、第4級アンモニウム塩基（トリメチルアンモニウム塩基、ジメチルエタノールアンモニウム塩基など）を有する強塩基性イオン交換樹脂、第1級、第2級又は第3級アミノ基を有する弱塩基性イオン交換樹脂など；陽イオン交換樹脂、例えば、スルホン酸基を有する強酸性イオン交換樹脂、フッ化アルキルスルホン酸基を有する超強酸性イオン交換樹脂、カルボキシル基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基を有する弱酸性イオン交換樹脂など；キレート樹脂、例えば、イミジノ酢酸型キレート樹脂、ポリアミン型

キレート樹脂など；酸性基と塩基性基とを有する樹脂（蛇かご樹脂）など）などが含まれる。

イオン交換体において、イオン交換容量は適当に選択でき、例えば、 $1 \sim 5 \text{ meq/ml}$ （乾燥樹脂）程度であってもよく、イオン交換体はゲル型であってもよく多孔質型であってもよい。イオン交換体のうちイオン交換樹脂は、必要により架橋構造を有していてもよい。

吸着剤による吸着処理は、少なくとも金属触媒を含む被処理液〔特にイミド化合物及び金属触媒を含む被処理液（特に水性溶媒）〕と吸着剤とを接触させる種々の方法、例えば、被処理液に吸着剤を添加して吸着処理する方法、吸着剤を含むカラムなどの処理装置に被処理液を通じて吸着処理する方法などが例示できる。吸着処理条件（吸着剤の使用量、被処理液の流通量など）は、吸着剤の吸着特性に応じて選択でき、例えば、吸着処理温度は、通常、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ 程度である。

吸着処理により分離されたイミド化合物と金属触媒とは、反応系にリサイクルしてもよい。また、イミド化合物と金属触媒は、必要により再生し、反応系にリサイクルしてもよい。例えば、回収した金属触媒や金属成分は、必要により、炭酸塩、酢酸塩に再生したり、焼却灰化後、金属成分を回収して再生し、反応系にリサイクルしてもよい。

〔抽出工程（E）〕

抽出工程（E）を含む方法では、前記イミド化合物（失活又は分解物を含む）と金属触媒を、少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用いて抽出操作を行い、イミド化合物を非水溶性溶媒層に、金属触媒を水性溶媒層にそれぞれ分配する。従って、この方法では、イミド化合物が非水溶性の化合物（芳香族イミド化合物など）であり、金属触媒が水溶性の化合物である場合に有利である。

(少なくとも水を含む水性溶媒)

少なくとも水を含む水性溶媒としては、水を主成分とする水性溶媒が使用できる。この水性溶媒には、水と他の水溶性有機溶媒（例えば、メタノールなどの C_{1-3} アルコール類、アセトンなどのケトン類、ジオキサン又はテトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸などの低級脂肪族カルボン酸など）との混合溶媒などが含まれる。混合溶媒中の有機溶媒の割合は、水に対して、例えば、0～60重量%（通常0～25重量%）、好ましくは0～10重量%程度である。好ましい水性溶媒として、水が挙げられる。

10 (非水溶性溶媒)

抽出に用いる非水溶性溶媒としては、前記水性溶媒に対して分液可能であればよく、例えば、前記例示の非水溶性溶媒〔例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサンなどの炭素数5～12の炭化水素類）、脂環式炭化水素類（シクロヘキサンなどの炭素数5～15の脂環式炭化水素類）、芳香族炭化水素類（*p*-*t*-ブチルトルエン、キシレンなどの炭素数6～12の芳香族炭化水素）、ハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタンなど）、アルコール類（ブタノール、ヘキサノールなどの炭素数4～15の脂肪族一価アルコール、シクロヘキサノールなどの炭素数5～15の脂環式アルコール、ベンジルアルコールなどの炭素数6～12の芳香族アルコール）、ケトン類（メチルエチルケトンなどの炭素数4～15の脂肪族ケトン、シクロヘキサノンなどの炭素数5～15程度の環状ケトン）、エステル類（酢酸メチルなどの C_{2-10} 脂肪族カルボン酸- C_{1-10} アルキルエステル、酢酸シクロヘキシルなどの C_{2-4} 脂肪族カルボン酸- C_{5-10} シクロアルキルエステル、酢酸フェニルなどのアリールエステル、安息香酸メチルなどの C_{7-12} 芳香族カルボン酸- C_{1-10} アルキルエステル）、ニトロ化合物（炭素数2～10のニトロ化合物など）、ニトリル類（炭素数7～12のニトリル類など）、エーテル類（ジブチルエーテルなどの鎖状エーテル類）、これらの混合溶媒など〕などが挙げられる。

非水溶性溶媒は、イミド化合物の種類などに応じて適当に選択できる。これらの疎水性（非水溶性）溶媒は、反応終了後に反応混合物に添加してもよく、反応溶媒として用いてもよい。

好ましい非水溶性溶媒には、例えば、炭化水素類（炭素数 6 以上の脂肪族又は脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類）、アルコール類（炭素数 4 以上の脂肪族アルコール類）、ニトリル類（芳香族ニトリルなど）、これらの混合溶媒などが含まれる。特に好ましい非水溶性溶媒としては、水と分液可能なアルコール類（炭素数 4～12 のアルコール類）、又は前記アルコール類と炭化水素類（炭素数 6～12 の脂肪族炭化水素類）、ニトリル類（芳香族ニトリル類など）である。

疎水性溶媒を反応溶媒として用いた場合、反応後は、水性溶媒に対する分液溶媒として用いることができる。また、基質として疎水性基質（例えば、炭化水素類、ケトン類など）を用いる場合、基質を反応溶媒として利用すると、反応後は、残存する基質を水性溶媒に対する分液溶媒として使用できる。

（抽出操作）

抽出操作は、前記イミド化合物と反応生成物との分離方法の項で記載した操作と同様に行われる。すなわち、イミド化合物と金属触媒とを含む混合液、あるいはイミド化合物および金属触媒を含む触媒系の存在下、基質を反応させて得られる反応混合物又はその処理物（例えば、濃縮、濾過、抽出、蒸留、晶析等の処理を経た混合物）に、前記水性溶媒と非水溶性溶媒とを加え、攪拌等により混合し、分液させることにより行うことができる。

水性溶媒と疎水性（非水溶性）溶媒との割合は、イミド化合物および金属触媒の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、前者／後者（重量比）＝0.01／1～10／1、好ましくは0.05／1～5／1、さらに好ましくは、0.1／1～3／1程度であり、通常、0.2／1～2／1程度である。

抽出はバッチ式、連続式等の何れの方法でもよく、必要に応じて

多段で行ってもよい。親水性溶媒と疎水性溶媒と用いて反応混合物を抽出する回数は、例えば1～5回程度、通常1～3回程度である。

抽出に際しては加温してもよく、抽出温度は、例えば0～200℃、好ましくは5～150℃程度（例えば、15～150℃程度）、さらに好ましくは10～130℃程度であり、通常15～100℃程度の温度で抽出する場合が多い。また、必要に応じて、抽出効率を高めるため、剪断力を作用させてもよく、常圧又は加圧下で抽出してもよい。

この抽出操作により、水性溶媒相に金属触媒、非水溶性溶媒相にイミド化合物がそれぞれ移行し、イミド化合物と金属触媒とを分離できる。分離されたイミド化合物と金属触媒とは、反応系にリサイクルしてもよい。また、イミド化合物と金属触媒は、必要により再生し、反応系にリサイクルしてもよい。分離された金属触媒は、そのまま又は慣用の方法により精製して反応系にリサイクルしてもよい。

〔イミド化合物及び金属触媒以外の成分の分離〕

前述したように、反応混合物には、イミド化合物（失活触媒を含む）と金属触媒のほか、反応原料（基質）、反応溶媒、副生物、反応促進剤、精製工程で用いられる溶媒などが含まれている場合がある。そのため、反応混合物から、イミド化合物と金属触媒とを分離する場合、反応混合物中の各成分や夾雑物を予め分離するため、反応混合液を慣用の分離手段（例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー又はこれらを組み合わせた手段）に供した後、前記分離工程（C）、（D）又は（E）に供してもよい。また、反応を溶媒の存在下で行う場合、分離効率を高めるため、前記工程（C）、（D）又は（E）に先立って、反応混合物を濃縮してもよく、濃縮することなく、反応混合物を晶析工程に供してもよい。

また、前記反応によって得られた反応混合物をそのまま、分離工程に供すると、未反応原料（基質）や反応生成物は、それぞれの特

性に応じて、晶析又は非晶析成分、疎水性有機溶媒層又は水性溶媒層に分配される。各成分に移行した反応生成物、未反応原料、副生物などは、前記例示の慣用の分離方法により回収することができる。

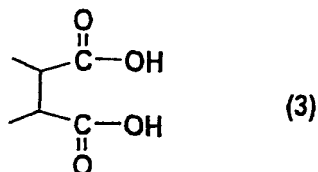
[分離工程 (A) (B) と分離工程 (C) (D) (E) との関係]

- 5 前記イミド化合物と反応生成物との分離工程 (A) (B) は、必要により、前記イミド化合物と金属触媒との分離工程 (C) (D) (E) と組み合わせて行ってもよい。また、前記分離工程 (A) 及び (B) を互いに組み合わせてもよく、前記分離工程 (C)、(D) 及び (E) を互いに組み合わせてもよい。

10 [イミド化合物の再生]

- 前記反応 (酸化反応など) にイミド化合物を利用すると、イミド化合物が失活して、前述したように、前記式 (4) で表される単位を有する化合物又はその開環誘導体、前記式 (1) で表される単位を有するイミド化合物の開環誘導体、前記式 (5) で表される単位を有するイミド化合物に対応するジカルボン酸やその酸無水物などを生成する場合がある。
- 15

- このような失活触媒を再生するため、失活触媒を加水分解処理して、下記式 (3) で表されるジカルボン酸又はその塩に変換し、次いで、前記ジカルボン酸又はその塩、あるいは前記ジカルボン酸の反応性誘導体に、(i) ヒドロキシルアミンを反応させるか、又は
- 20 (ii) O-置換ヒドロキシルアミンを反応させた後、酸で処理して、イミド化合物を再生する。



- 前記再生方法は、前記イミド化合物のうち少なくとも一部が他の化合物 (特に、前記式 (4) の化合物又はその開環誘導体) に変化
- 25

した失活触媒に適用される。なお、失活触媒として、前記ジカルボン酸又はその塩、又は前記ジカルボン酸の反応性誘導体が生成した場合あるいは前記分離方法（B）においてイミド化合物を加水分解処理した場合には、加水分解処理することなく、上記の（i）又は
5 （ii）の操作を行うことによりイミド系触媒を再生できる。

この再生方法において、反応で得られた失活触媒を含む反応混合物をそのまま触媒再生に付してもよく、反応混合物から、前記分離方法を利用して反応生成物及び／又は金属触媒を分離した後、あるいは副生物、溶媒、不溶物などを慣用の分離手段、例えば、濾過、
10 濃縮、蒸留、抽出、晶析などにより分離した後、失活触媒を含む系（触媒混合物）を触媒再生工程に供してもよい。また、イミド化合物の一部が失活又は変質した場合には、失活触媒と非失活触媒とを分離して失活触媒のみを再生処理に付してもよく、失活触媒と非失活触媒の混合物を再生処理に付してもよい。

15 加水分解処理は、一般的な加水分解法、例えば、アルカリ加水分解法や酸加水分解法等を適用できる。アルカリ加水分解に用いる塩基としては、前記例示の塩基〔例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；
20 炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；アンモニア；トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基など〕が挙げられる。

酸加水分解に用いる酸としては、例えば、フッ化水素、塩化水素、
25 臭化水素、フッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸；ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などのスルホン酸等が例示される。

前記塩基又は酸の使用量は、触媒（失活触媒、又は失活触媒と非失活触媒の総量）1当量（1モル）に対して、2当量以上（例えば、

2～20当量)、好ましくは2～10当量、さらに好ましくは2～5当量程度である。なお、酸を用いる場合には、酸は触媒量であつてもよい。加水分解に用いる水の量は、触媒(失活触媒、又は失活触媒と非失活触媒の総量)1当量(1モル)に対して、通常2当量以上であり、大過剰量使用する場合が多い。

加水分解温度は、失活触媒の種類や加水分解法等に応じて適宜選択できるが、一般には0～300℃程度、好ましくは10～200℃程度、さらに好ましくは50～150℃程度である。

アルカリ加水分解によれば前記式(3)のジカルボン酸の塩が生成し、酸加水分解によれば式(3)のジカルボン酸が生成する。前記ジカルボン酸とその塩とは慣用の方法(塩基又は酸との反応)により相互に変換可能である。例えば、前記ジカルボン酸塩を含む水溶液に酸を添加して反応させることにより対応する遊離のジカルボン酸を得ることができる。このときの酸の量は、ジカルボン酸塩1当量(1モル)に対して、2当量以上(例えば、2～10当量)、好ましくは2～6当量、さらに好ましくは2～4当量程度である。

前記ジカルボン酸の反応性誘導体としては、カルボキシル基を活性化した誘導体、例えば、前記ジカルボン酸のモノ又はジエステル、モノ又はジアミド、酸無水物(前記式(5)で表される化合物)、酸ハライドなどが挙げられる。なかでもジカルボン酸の無水物が特に好ましい。

前記ジカルボン酸のモノ又はジエステルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、イソブチルエステル、*t*-ブチルエステルなどのアルキルエステル(特に、C₁₋₄アルキルエステルなど);ビニルエステル、アリルエステルなどのアルケニルエステル(特に、C₂₋₄アルケニルエステルなど);ベンジルエステルなどのアラルキルエステル;フェニルエステルなどのアリールエステル等が挙げられる。これらのなかでも、ジカルボン酸のモノ又はジC₁₋₄アルキルエステルなどが好ましい。

前記ジカルボン酸のモノ又はジアミドとしては、例えば、無置換アミド、メチルアミド、エチルアミド、N, N-ジメチルアミドなどのアルキルアミド；ベンジルアミドなどのアラルキルアミド；アニリドなどのアリアルアミドなどが挙げられる。前記ジカルボン酸
5 のハライドとしては、例えば、酸クロリド、酸ブロミドなどが挙げられる。

これらのジカルボン酸の反応性誘導体は、一般的なカルボン酸から対応する反応性誘導体を得る際に通常用いられる方法を適用することにより製造できる。例えば、前記ジカルボン酸のエステルは、
10 ジカルボン酸と所望のエステルに対応するアルコールとを、酸触媒の存在下、必要に応じて副生する水を除去しつつ、反応させることにより得ることができる。また、前記ジカルボン酸のアミドは、ジカルボン酸と所望するアミドに対応するアンモニア又はアミンとを、必要に応じて縮合剤の存在下で反応させることにより得ることができる。
15 また、前記ジカルボン酸は、適当な脱水剤（硫酸、五酸化二リン、ハロゲン化チオニル、ホスゲン、リン酸ハロゲン化物、酸ハロゲン化物、酸無水物、カルボジイミド類、アシルイミダゾール類など）により、前記ジカルボン酸の無水物（式（5）で表される化合物）に変換できる。なお、このとき、副生する水を留去しながら
20 反応を行ってもよい。さらに、前記ジカルボン酸に塩化チオニル等のハロゲン化チオニル、リン又はリン酸のハロゲン化物などを作用させることにより、対応する酸ハロゲン化物に変換できる。

本発明の方法において、前記ジカルボン酸又はその塩、又は前記ジカルボン酸の反応性誘導体にヒドロキシルアミンを反応させる場合、反応は、通常溶媒中で行われる。溶媒としては、メタノール、
25 エタノール、イソプロパノールなどのアルコール；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類；四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類；

シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；ピリジンなどの塩基性溶媒；アセトニトリルなどのニトリル類；N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。

この反応で用いるジカルボン酸又はその塩は、前工程で単離されたものを使用するのが、収率を向上させる上で好ましい。また、この反応でジカルボン酸の反応性誘導体（酸無水物等）を用いる場合には、同様の理由から、単離された反応性誘導体か、又は単離されたジカルボン酸から得られる反応性誘導体を用いるのが好ましい。

ヒドロキシルアミンとしては、遊離のヒドロキシルアミンを用いてもよいが、ヒドロキシルアミンの塩を用いることもできる。ヒドロキシルアミンの塩を用いる場合には、ピリジン等の塩基性の溶媒を用いるか、適当な塩基（有機塩基又は無機塩基）を系内に添加する。なお、反応原料としてジカルボン酸の塩を用いるときには、特に塩基性物質を用いることなく、ヒドロキシルアミンの塩を使用できる。

前記ヒドロキシルアミンの塩としては、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩などの無機酸塩；酢酸塩などの有機酸塩が挙げられる。前記塩基としては、例えば、トリエチルアミン、ピペリジン等のアミン類；ピリジン等の窒素含有複素環化合物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属有機酸塩；アンモニア；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物などが挙げられる。

ヒドロキシルアミン（又はその塩）の使用量は、前記ジカルボン酸等の被処理成分 1 モルに対して、通常 1 モル以上（例えば、1 ～ 10 モル）、好ましくは 1 ～ 5 モル、さらに好ましくは 1 ～ 3 モル程度である。なお、ヒドロキシルアミンを溶媒として用いることもできる。

反応温度は、一般には、0 ～ 150℃程度、好ましくは 5 ～ 120℃程度である。反応を促進させるため、副生する水を留去しながら反応を行ってもよく、反応系内に水の捕捉剤（脱水剤）を添加してもよい。

10 反応終了後、慣用の分離精製手段、例えば、濾過、濃縮、抽出、晶析、再結晶等により、再生したイミド系触媒を分離精製できる。なお、酸性条件下（例えば、pH 2 ～ 6 程度）での晶析や再結晶により、純度の高いイミド系触媒を高い収率で得ることができる。

前記ジカルボン酸又はその塩、又は前記ジカルボン酸の反応性誘導体

15 導体に O-置換ヒドロキシルアミンを反応させた後、酸で処理する場合、前記 O-置換ヒドロキシルアミンとして、例えば、O-アルキル置換ヒドロキシルアミン、O-シクロアルキル置換ヒドロキシルアミン、O-アラルキル置換ヒドロキシルアミン、O-アリール置換ヒドロキシルアミンなどの酸素原子に有機基が結合した O-有機基置換ヒドロキシルアミンが使用できる。

20

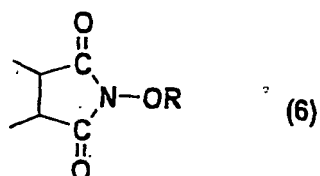
O-アルキル置換ヒドロキシルアミンには、例えば、O-メチルヒドロキシルアミン、O-エチルヒドロキシルアミン、O-イソプロピルヒドロキシルアミン、O-tert-ブチルヒドロキシルアミン等の O-C₁₋₄ アルキル置換ヒドロキシルアミンなどが含まれる。O-シクロアルキル置換ヒドロキシルアミンには、例えば、O-シクロペンチルヒドロキシルアミン、O-シクロヘキシルヒドロキシルアミンなどが含まれる。O-アラルキル置換ヒドロキシルアミンには、例えば、O-ベンジルヒドロキシルアミンなどが含まれ、O-アリー

25

ル置換ヒドロキシルアミンには、O-フェニルヒドロキシルアミ

ンなどが含まれる。

反応は、前記ジカルボン酸等とヒドロキシルアミンとの反応に準じて行うことができる。この反応により、例えば、下記式(6)



5

(式中、Rは有機基を示す)

で表される単位を有するN-置換オキシ環状イミド化合物が生成する。

Rにおける有機基には前記O-有機基置換ヒドロキシルアミンに
10 対応する有機基が含まれ、その代表的な例として、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル基などのアルキル基(特に、C₁₋₄アルキル基)；シクロペンチル、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；ベンジル基などのアラルキル基；フェニル基などのア
リール基などが挙げられる。

15 こうして生成したN-置換オキシ環状イミド化合物を酸で処理することにより、式(1)のイミド化合物を再生できる。

酸による処理は、通常溶媒の存在下で行われる。溶媒としては前記と同様のものを使用できる。酸としては、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、フッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸
20 などの無機酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸等が例示される。酸は無水であるのが好ましい。酸の使用量は、N-置換オキシ環状イミド化合物1モルに対して、通常1~5モル、好ましくは1~3モル、さらに好ましくは1~2モル程度である。酸を溶媒とし
25 て用いてもよい。

酸による処理温度は、例えば0～100℃、好ましくは5～50℃程度である。酸による処理後、前記と同様、慣用の分離精製手段を用いることにより、再生したイミド系触媒を分離精製できる。

5 本発明の方法により再生したイミド系触媒は、反応系に循環、再利用することができる。

〔イミド化合物の再生プロセス〕

再生プロセスは、前記式(1)のイミド化合物の存在下で前記基質を反応に付す反応工程、反応工程において生成した反応生成物と触媒(失活触媒を含む)とを分離する分離工程、反応工程において失活した触媒を加水分解処理して、前記式(3)のジカルボン酸又はその塩に変換し、次いで、前記ジカルボン酸又はその塩、又は前記ジカルボン酸の反応性誘導体に、(i)ヒドロキシルアミンを反応させるか、又は(ii)O-置換ヒドロキシルアミンを反応させた後、酸で処理して、前記イミド化合物を再生する触媒再生工程、及び再生したイミド系触媒を反応工程にリサイクルするリサイクル工程を含む。

10
15

図1は本発明の製造プロセスの一例を示す概略工程図である。

反応工程では、ライン1より供給された基質を前記イミド化合物の存在下で反応に供する。イミド化合物としては、再生工程で再生された触媒のみを使用してもよく、前記再生触媒と未使用の新触媒とを併用してもよい。再生触媒はライン5によりリサイクルされる。反応の種類としては、前記例示の反応、例えば、酸化反応、カルボキシル化反応、ニトロ化反応、スルホン化反応、アシル化反応、ラジカルカップリング反応などが例示される。反応工程で用いる反応装置は、例えば、有機基質を反応させるための反応器、反応成分および触媒を反応器に供給するための供給手段(例えば、仕込みライン、仕込みポンプなど)、反応成分および触媒を混合するための混合手段(例えば、攪拌機など)、及び必要に応じて、反応温度を調節するための反応温度調整手段、反応混合物を反応器から排出するため

20
25

の排出手段などで構成できる。

分離工程では、反応工程からライン2により供給された反応混合物から反応生成物と触媒（失活触媒を含む）とを分離する。反応生成物と触媒との分離は、前記例示の分離方法（A）（B）又は慣用の
5 分離方法、及び慣用の分離装置（例えば、濾過装置、濃縮装置、蒸留装置、抽出装置、吸着装置、カラムクロマトグラフなど）により行うことができる。分離された反応生成物は、ライン4を通じて回収され、必要に応じてさらに精製される。分離された触媒の一部または全部は、ライン3を通じて再生工程に供され、再生される。な
10 お、反応に用いた触媒の一部を再生工程に供する場合、残りの触媒は再生することなく反応工程にリサイクルできる。

再生工程では、分離工程からライン3を通じて供給される失活触媒を、前記イミド化合物の再生方法に従って再生する。失活触媒を再生するための装置は、例えば、失活触媒等の反応成分を反応させるための反応器、反応成分を反応器に供給するための供給手段（例
15 えば、仕込みライン、仕込みポンプなど）、反応成分を混合するための混合手段（例えば、攪拌機など）、及び必要に応じて、反応温度を調節するための反応温度調整手段、反応系のpHを調節するためのpH調整手段、反応混合物を反応器から排出するための排出手段、
20 再生触媒を分離精製するための分離精製手段などで構成できる。

リサイクル工程では、再生工程からライン5を通じて回収された再生触媒を反応工程にリサイクルする。再生触媒のリサイクルは慣用の方法、例えば、そのまま、又は適当な溶媒に溶解または懸濁させて、反応系に供給することにより行うことができる。リサイクル
25 手段としては、例えば、ポンプ、ベルトコンベアなどを使用できる。なお、上記各工程における操作は、連続式、バッチ式の何れ的方式で行ってもよい。また、各工程における反応器等の装置、機器は1又は複数個で構成できる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、イミド化合物の存在下、基質を反応させて得られる反応混合物から、イミド化合物と反応生成物とを、効率よく分離できるとともに、前記反応混合物から、イミド化合物と金属触媒とを効率よく分離できる。さらに、本発明によれば、分離されたイミド化合物のうち、反応によって失活したイミド化合物を収率よく再生できる。

実施例

以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 A 1 - 1

冷却管、圧力調整器を備え付けた内容積 1 L のチタン製オートクレーブに、シクロヘキサン 50 g (0.594 モル)、N-ヒドロキシフタルイミド 9.692 g (0.059 モル)、酢酸コバルト(II)四水和物 0.296 g (0.0012 モル) 及びアセトニトリル 400 g を入れ、窒素加圧下 (33 kg f/cm^2 ; 3.24 MPa)、攪拌しながら加熱昇温した。75℃で安定したところで、40 kg f/cm² (3.92 MPa) の圧力下、空気を流通させ、4 時間反応させた。系内を窒素で置換し、冷却した。

反応混合液をガスクロマトグラフィー及び高速液体クロマトグラフィーにより分析した結果、シクロヘキサンの転化率 19.5% で、シクロヘキサノンが収率 14.5% (選択率 74.4%)、シクロヘキサノールが収率 1.6% (選択率 8.2%) で生成していた。また、反応混合液中には、触媒として用いた N-ヒドロキシフタルイミドが 9.080 g、N-ヒドロキシフタルイミドの失活物であるフタルイミドが 0.109 g、同じく N-ヒドロキシフタルイミドの失活物である無水フタル酸が 0.138 g 存在していた。

この反応混合液を濾過して不溶物を取り除いた後、濾液を濃縮し

てシクロヘキサン及びアセトニトリルを留去した。濃縮残渣にシクロヘキサン100mlを加え、1時間攪拌した後、濾過することにより、触媒及びその分解生成物（N-ヒドロキシフタルイミド、フタルイミド及び無水フタル酸）を固体として回収した。濾液には、
5 触媒及びその分解生成物は含まれていなかった。

実施例A1-2

アダマンタノール25g（164ミリモル）、N-ヒドロキシフタルイミド5.36g（32.8ミリモル）、バナジウムアセチルアセトナト $[V(acac)_3]$ 0.11g（0.328ミリモル）、酢
10 酸150ml、及びクロロベンゼン150mlの混合液を1気圧（0.101MPa）の酸素雰囲気下、85℃で20時間攪拌した。反応終了後、反応混合液をガスクロマトグラフィー及び高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、アダマンタノールの転化率95.6%で、アダマンタンジオールが収率50.5%（選択率52.8%）、アダマンタントリオールが収率40.7%（選択率42.6%）
15 で生成していた。また、反応混合液中には、触媒として用いたN-ヒドロキシフタルイミドが1.85g、フタルイミドが1.51g、無水フタル酸が0.40g含まれていた。

反応混合液を濃縮し、水1.2Lを加え、50℃で2時間攪拌し、
20 冷却した後、不溶物を濾過することにより、触媒及びその分解生成物を固体として回収した。この濾液を酢酸エチル3Lで3回抽出した。この抽出液を170gまで濃縮し、結晶を濾過することにより11.2gのアダマンタンジオールを得た。結晶中に触媒及びその分解生成物は含まれていなかった。また、抽残液を100gまで濃
25 縮し、アセトン200gを加え、結晶を濾過することにより9.9gのアダマンタントリオールを得た。結晶中に触媒及びその分解生成物は含まれていなかった。

実施例A1-3

アダマンタン27g（200ミリモル）、N-ヒドロキシフタルイ

ミド 3.25 g (20 ミリモル)、 V_2O_5 0.183 g (0.1 ミリモル)、アニソール 240 ml、及び酢酸 60 ml の混合液を 1 気圧 (0.101 MPa) の酸素雰囲気下、85℃で 3 時間攪拌した。反応終了後、反応混合液をガスクロマトグラフィー及び高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、アダマンタンの転化率 13.0% で、アダマンタノールが収率 11.3% (選択率 86.9%)、アダマンタノンが収率 0.9% (選択率 6.9%) で生成していた。また、反応混合液中には、触媒として用いた N-ヒドロキシフタルイミドが 2.12 g、フタルイミドが 0.68 g、無水フタル酸が 0.18 g 含まれていた。反応混合液を濃縮し、ヘキサン 400 ml を加え、50℃で 2 時間攪拌し、冷却した後、不溶物を濾過することにより、触媒及びその分解生成物を固体として回収した。濾液には触媒及びその分解生成物は含まれていなかった。

実施例 A 2-1

15 p-キシレン、N-ヒドロキシフタルイミド (NHPI)、酢酸コバルト、酢酸マンガンおよび酢酸を反応器に入れ、50% 酸素 (バランス: N_2) 雰囲気中、温度 150℃、圧力 4 MPa で反応し、反応混合物を得た。この酸化反応混合液の組成は、テレフタル酸 20 g、酢酸 190 g、NHPI 0.2 g、フタル酸 (PA) 2.0 g、フタルイミド (PI) 2.5 g、無水フタル酸 (APA) 0.3 g、20 パラキシレン 0.3 g、4-カルボキシベンズアルデヒド (4-CBA) 0.4 g、パラトルイル酸 (p-TA) 0.8 g、酢酸コバルト 0.1 g、酢酸マンガン 0.1 g であった。

反応混合物を常圧で温度 80℃まで冷却し、晶析物を圧力 300 mmHg および温度 80℃で濾過し、残存物を酢酸 60 g で同条件にて洗浄した。

得られた結晶中へのテレフタル酸の分配率は 99.7% であり、NHPI およびその失活物は検出されなかった。なお、分配率とは、酸化反応混合液中のテレフタル酸の含有量に対する結晶中のテレフ

タル酸の含有量の割合（重量基準）である。

実施例 A 2-2

p-キシレン、N-アセトキシフタルイミド（NAPI）、酢酸コ
バルト、酢酸マンガンおよび酢酸を反応器に入れ、50%酸素（バ
ランス：N₂）雰囲気中、温度150℃、圧力4MPaで反応し、反
5 応混合物を得た。この酸化反応混合液の組成は、テレフタル酸20
g、酢酸190g、NAPI0.1g、NHPI0.2g、フタル
酸（PA）2.0g、フタルイミド（PI）2.5g、無水フタル
酸（APA）0.2g、パラキシレン0.3g、4-カルボキシベ
10 ンズアルデヒド（4-CBA）0.4g、パラトルイル酸（p-T
A）0.8g、酢酸コバルト0.1g、酢酸マンガン0.1gであ
った。

反応混合物を常圧で温度80℃まで冷却し、晶析物を圧力300
mmHgおよび温度80℃で濾過し、残存物を酢酸60gで同条件
15 にて洗浄した。

得られた結晶中へのテレフタル酸の分配率は99.8%であり、
NAPIおよびその失活物は検出されなかった。

実施例 A 2-3

m-キシレン、N-ヒドロキシフタルイミド（NHPI）、酢酸コ
20 バルト、酢酸マンガンおよび酢酸を反応器に入れ、50%酸素（バ
ランス：N₂）雰囲気中、温度150℃、圧力4MPaで反応し、反
応混合物を得た。この酸化反応混合液の組成は、イソフタル酸20
g、酢酸190g、NHPI0.2g、フタル酸（PA）2.0g、
フタルイミド（PI）2.5g、無水フタル酸（APA）0.3g、
25 m-キシレン0.3g、3-カルボキシベンズアルデヒド（3-C
BA）0.4g、メタトルイル酸（m-TA）0.8g、酢酸コバ
ルト0.1g、酢酸マンガン0.1gであった。

反応混合物を常圧で温度80℃まで冷却し、晶析物を圧力300
mmHgおよび温度80℃で濾過し、残存物を酢酸60gで同条件

にて洗浄した。

得られた結晶中へのイソフタル酸の分配率は98.5%であり、NHP I およびその失活物は検出されなかった。

実施例 A 2 - 4

5 m-キシレン、N-アセトキシフタルイミド (NAPI)、酢酸コバルト、酢酸マンガンおよび酢酸を反応器に入れ、50%酸素（バランス： N_2 ）雰囲気中、温度150℃、圧力4MPaで反応し、反応混合物を得た。この酸化反応混合液の組成は、イソフタル酸20g、酢酸190g、NAPI 0.1g、NHP I 0.2g、フタル酸 (PA) 2.0g、フタルイミド (PI) 2.5g、無水フタル酸 (APA) 0.2g、メタキシレン0.3g、3-カルボキシベンズアルデヒド (3-CBA) 0.4g、メタトルイル酸 (m-TA) 0.8g、酢酸コバルト0.1g、酢酸マンガン0.1gであった。

15 反応混合物を常圧で温度80℃まで冷却し、晶析物を圧力300mmHgおよび温度80℃で濾過し、残存物を酢酸60gで同条件にて洗浄した。

得られた結晶中へのイソフタル酸の分配率は98.7%であり、NAPI およびその失活物は検出されなかった。

20 実施例 A 2 - 5

β -ピコリン、N-ヒドロキシフタルイミド (NHP I)、ニコチンアルデヒド、酢酸コバルト、酢酸マンガンおよび酢酸を反応器に入れ、エアー雰囲気中、温度100℃、圧力4MPaで反応し、反応混合物を得た。この酸化反応混合液の組成は、ニコチン酸26g、酢酸233g、NHP I 0.1g、フタル酸 (PA) 3.0g、フタルイミド (PI) 1.5g、無水フタル酸 (APA) 0.1g、 β -ピコリン43g、ニコチンアルデヒド0.5g、水3.3g、酢酸コバルト0.5g、酢酸マンガン0.5gであった。

反応混合物を温度60～70℃、圧力80mmHgで濃縮し、濃

縮物を常圧で温度 25℃まで冷却し、晶析物を圧力 200 mmHg および温度 25℃で濾過し、残存物を酢酸 27 g で同条件にて洗浄した。

得られた結晶中へのニコチン酸の分配率は 98% であり、NHP
5 I およびその失活物は検出されなかった。

実施例 A 2-6

β-ピコリン、N-アセトキシフタルイミド (NAPI)、ニコチ
ンアルデヒド、酢酸コバルト、酢酸マンガンおよび酢酸を反応器に
入れ、エアー雰囲気中、温度 140℃、圧力 2 MPa で反応し、反
10 応混合物を得た。この酸化反応混合液の組成は、ニコチン酸 20 g、
酢酸 307 g、NAPI 0.05 g、NHP I 0.1 g、フタル酸
(PA) 3.0 g、フタルイミド (PI) 1.8 g、無水フタル酸
(APA) 0.7 g、β-ピコリン 20 g、ニコチンアルデヒド 0.
2 g、水 5.5 g、酢酸コバルト 0.3 g、酢酸マンガン 0.3 g
15 であった。

反応混合物を温度 60~80℃ および圧力 80 mmHg で濃縮し、
濃縮物に 2-エチルヘキサノール 62 g を添加して常圧で温度 2
5℃まで冷却し、晶析物を圧力 200 mmHg および温度 25℃で
濾過し、残存物をメタノール 68 g で同条件にて洗浄した。

20 得られた結晶中へのニコチン酸の分配率は 91% であり、NAPI
I およびその失活物は検出されなかった。

実施例 A 2-7

1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン、N-アセトキシフタル
イミド (NAPI)、酢酸コバルト、酢酸マンガンおよび酢酸を反応
25 器に入れ、60% 酸素 (バランス: N₂) 雰囲気中、温度 150℃で
圧力 5 MPa で反応し、反応混合物を得た。この酸化反応混合液の
組成は、ピロメリット酸 3.3 g、酢酸 65 g、NAPI 0.01
g、NHP I 0.1 g、フタル酸 (PA) 0.3 g、フタルイミド
(PI) 0.3 g、無水フタル酸 (APA) 0.1 g、水 1.6 g、

酢酸コバルト 0.03 g、酢酸マンガン 0.06 g であった。

反応混合物を常圧で温度 50℃ まで冷却し、晶析物を圧力 200 mmHg および温度 50℃ で濾過し、残存物を酢酸 27 g で同条件にて洗浄した。

- 5 得られた結晶中へのピロメリット酸の分配率は 99% であり、およびその失活物は検出されなかった。

実施例 A 2-8

- 10 p-tert-ブチルトルエン、N-ヒドロキシフタルイミド (NHPI)、酢酸コバルト、および酢酸を反応器に入れ、エアー雰囲気中、温度 80℃、圧力 2 MPa で反応し、反応混合物を得た。この酸化反応混合液の組成は、tert-ブチル安息香酸 112.1 g、tert-ブチルベンズアルデヒド 16.8 g、酢酸 271.2 g、NHPI 0.9 g、フタル酸 (PA) 0.2 g、フタルイミド (PI) 2.7 g、酢酸コバルト 0.1 g であった。

- 15 反応混合物を蒸留塔 (段数: 10 段、還流比: 5、圧力: 120 mmHg) に供給して濃縮し、濃縮物を常圧で温度 2℃ まで冷却し、晶析物を濾過し、残存物を 50 重量% 酢酸水溶液 671 g で同条件にて洗浄した。

- 20 得られた結晶中への tert-ブチル安息香酸の分配率は 96% であり、NHPI およびその失活物は検出されなかった。

実施例 A 2-9

- 25 シクロヘキサン、N-ヒドロキシフタルイミド (NHPI)、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナート及び酢酸を反応器に入れ、酸素ガス雰囲気中、温度 120℃、圧力 2 MPa で反応し、反応混合物を得た。この酸化反応混合液の組成は、アジピン酸 32.1 g、グルタル酸 6.0 g、琥珀酸 4.1 g、酢酸 164.6 g、NHPI 0.04 g、フタル酸 (PA) 0.3 g、フタルイミド (PI) 0.2 g、シクロヘキサン 68.8 g、水 8.2 g、酢酸コバルト 0.1 g、コバルトアセチルアセトナート 0.8 g であった。

反応混合物を常圧で温度 30℃まで冷却し、晶析物を圧力 200 mmHg 及び温度 30℃で濾過した。

さらに濾過残渣に、水を 25.9 g 添加し、完全に溶解した後、常圧で 30℃まで冷却し、晶析物を得、圧力 200 mmHg 及び温度 30℃で濾過した。

得られた結晶中へのアジピン酸の分配率は 60% であり、NHPI およびその失活物は検出されなかった。

実施例 B 1

p-tert-ブチルトルエン 33 g (0.22 mol)、p-tert-ブチル安息香酸 4.3 g (24.3 mmol)、p-tert-ブチルベンズアルデヒド 2.8 g (17.5 mmol)、N-ヒドロキシマレイミド 0.2 g (1.77 mmol)、マレイミド 0.15 g (1.54 mmol)、無水マレイン酸 0.1 g (1.02 mmol) からなる酸化反応混合液に、水 (30 ml) を加え、完全混合の後静置して、分液した。さらにその有機層に水 (30 ml) を加え完全混合の後、分液した。得られた水層と有機層をそれぞれガスクロマトグラフィーと液体クロマトグラフィーで分析した結果、p-tert-ブチル安息香酸の有機層への回収率は 93%、p-tert-ブチルベンズアルデヒドの有機層への回収率は 87%、N-ヒドロキシマレイミドの水層への抽出率は 82%、マレイミドの水層への抽出率は 68%、無水マレイン酸の水層への抽出率は 95% という結果が得られた。

実施例 B 2

p-tert-ブチルトルエン 3 kg (20.2 mol)、N-ヒドロキシフタルイミド 66.03 g (0.405 mol)、酢酸 2.5 kg の混合液を、酸素雰囲気下、温度 80℃、圧力 20 kgf/cm² (1.96 MPa) で 2.5 時間反応させて、p-tert-ブチルベンジルアルコール 50.8 g (0.309 mol)、p-tert-ブチルベンズアルデヒド 206.8 g (1.275 mol)、p-tert-ブチル安息香酸 1121.9 g (6.295 mol)、N-ヒドロキシフタ

ルイミド 12.2 g (0.075 mol)、フタルイミド 22.0 g (0.150 mol) 及び無水フタル酸 8.5 g (0.057 mol) を含む反応混合液を得た。この反応混合液に 2600 ml の水を加え、1 時間完全混合の後 1 時間静置し、水層と有機層とに分液させた。水層と有機層とをガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーにより分析した結果、p-tert-ブチルベンジルアルコールの有機層への回収率は 75%、p-tert-ブチルベンズアルデヒドの有機層への回収率は 97%、p-tert-ブチル安息香酸の有機層への回収率は 96% であった。また、N-ヒドロキシフタルイミドの水層への抽出率（反応混合液中に含まれる N-ヒドロキシフタルイミドの量を基準）は 80%、フタルイミドの水層への抽出率（反応混合液中に含まれるフタルイミドの量を基準）は 90%、無水フタル酸の水層への抽出率（反応混合液中に含まれる無水フタル酸の量を基準）は 59% であった。

15 実施例 B 3

フルオレン 166 g (1 mol)、N-ヒドロキシフタルイミド 16 g (0.1 mol)、酢酸 1000 ml の混合液を、酸素雰囲気下、100℃ で 10 時間反応させたところ、フルオレノン 144 g（収率 80%）を含む混合液が得られた。この反応混合液から酢酸を留去した後、ジブチルエーテルを 1000 ml、0.4 N (0.4 mol/L) 水酸化ナトリウム水溶液を 1000 ml 加えた。97℃ で 1 時間攪拌した後、水層と有機層に分液させた。得られた有機層に、さらに水酸化ナトリウム水溶液を加え、97℃ で完全混合し、水層と有機層に分液させた。水層と有機層とをガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーにより分析した結果、フルオレノンの有機層への抽出率は 98%、酸化触媒及び／又は失活酸化触媒（フタル酸ナトリウム塩へ転化）の水層への抽出率（反応に使用した N-ヒドロキシフタルイミド基準）は 80% であった。

実施例 B 4

ジフェニルメタン 168 g (1 mol)、N-ヒドロキシフタルイミド 16 g (0.1 mol)、酢酸 1000 ml の混合溶液を、酸素雰囲気下、100℃で20時間反応させたところ、ベンゾフェノン 146 g (収率80%)を含む混合液が得られた。この反応混合液から酢酸を留去した後、ジブチルエーテルを1000 ml、0.4 N水酸化ナトリウム水溶液を1000 ml加えた。97℃で1時間攪拌した後、水層と有機層に分液させた。得られた有機層に、さらに水酸化ナトリウム水溶液を加え、97℃で完全混合し、水層と有機層に分液させた。水層と有機層とをガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーにより分析した結果、ベンゾフェノンの有機層への抽出率は89%、酸化触媒及び／又は失活酸化触媒（フタル酸ナトリウム塩へ転化）の水層への抽出率（反応に使用したN-ヒドロキシフタルイミド基準）は83%であった。

実施例 B 5

シクロヘキサン 1500 g (17.82 mol)、N-ヒドロキシフタルイミド 3.16 g (0.019 mol)、酢酸コバルト 0.045 g (0.18 mmol) の混合液を、酸素雰囲気下、温度 160℃、圧力 40 kgf/cm² (3.92 MPa) で2時間反応させたところ、シクロヘキサン 1334 g (15.84 mol)、シクロヘキサノール 83.89 g (0.84 mol)、シクロヘキサノン 59.47 g (0.61 mol)、フタルイミド 1.77 g (0.012 mmol)、N-シクロヘキシロキシフタルイミド 1.30 g (0.005 mol) を含む混合液が得られた。この反応混合液よりシクロヘキサンを留去した後、2 N (2 mol/L) の水酸化ナトリウム水溶液 (30 ml) を加え、97℃において1時間完全混合の後、1時間静置し、水層と有機層とに分液させた。水層と有機層とをガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーにより分析した結果、シクロヘキサノールの有機層への回収率は85%、シクロヘキサノンの有機層への回収率は90%、フタルイミド（フタル酸ナ

トリウム塩へ転化)の水層への抽出率(反応混合液中のフタルイミド基準)は89%、N-シクロヘキシルオキシフタルイミド(フタル酸ナトリウム塩へ転化)の水層への抽出率(反応混合液中のN-シクロヘキシルオキシフタルイミド基準)は90%であった。

5 実施例 B 6

p-tert-ブチルトルエン300g(2.02mol)、N-ヒドロキシフタルイミド6.60g(0.04mol)、酢酸コバルト0.10g(0.0004mol)、酢酸293.3g(4.88mol)の混合液を、酸素雰囲気下、温度80℃、圧力20kgf/cm²(1.96MPa)で3時間反応させたところ、p-tert-ブチルトルエン162.5g(1.09mol)、p-tert-ブチル安息香酸106.2g(0.59mol)、p-tert-ブチルベンズアルデヒド17.7g(0.11mol)、N-ヒドロキシフタルイミド0.26g(1.62mmol)、フタルイミド3.98g(27.1mmol)を含む混合液が得られた。この混合溶液から濃縮装置を用いて酢酸を留去し、析出したp-tert-ブチル安息香酸を濾過により回収した。ろ液に0.1N(0.1mol/L)の水酸化ナトリウム溶液(150ml)を加え、完全混合の後静置して、分液した。水層と有機層をそれぞれガスクロマトグラフィーと液体クロマトグラフィーで分析した結果、p-tert-ブチルベンズアルデヒドの有機層への回収率は91%、N-ヒドロキシフタルイミド(N-ヒドロキシフタルイミドナトリウム塩へ転化)の水層への抽出率は97%(反応混合液中のN-ヒドロキシフタルイミド基準)、フタルイミド(フタルイミドナトリウム塩へ転化)の水層への抽出率は93%(反応混合液中のフタルイミド基準)という結果が得られた。

実施例 C 1

酸化触媒(N-アセトキシフタルイミド(NAPI))、金属触媒(酢酸コバルト、酢酸マンガン)の存在下、パラキシレンを、酢酸溶媒中、温度150℃、圧力4MPaで50%酸素(バランス：窒

素) 空気を用いて酸化し、テレフタル酸を生成させた。反応混合液を、常圧で、温度 80℃まで冷却晶析し、濾過し、残存物を酢酸で洗淨して濾過し、テレフタル酸を分離した。ろ液と洗淨液とを合わせて脱酢酸し、濃縮した残渣中の成分を分析したところ、テレフタル酸 2.7 g、酢酸 7.8 g、N-アセトキシフタルイミド (NAPI) 0.2 g、N-ヒドロキシフタルイミド (NHPI) 0.2 g、フタル酸 (PA) 1.2 g、フタルイミド (PI) 1.4 g、無水フタル酸 (APA) 0.4 g、パラキシレン 0.3 g、4-カルボキシベンズアルデヒド (4-CBA) 7.8 g、パラトルイル酸 (p-TA) 22.3 g、全コバルト 0.4 g、全マンガン 1.0 g であった。

濃縮物に水 51 g を添加して析出物を温度 30℃及び圧力 300 mmHg で濾過し、残存物に水 61 g を添加して同条件で洗淨した。ろ液中への全コバルトの分配率は 98.4%、全マンガンの分配率は 98.4%、濾過物中への NAPI、NHPI、PA、PI の分配率は、それぞれ 99.2%、99.1%、77%、85% であった。なお、分配率とは、濃縮物中の成分の含有量に対するろ液又は濾過残渣中の成分の含有量の割合 (重量基準) である。

実施例 C 2

酸化触媒 (N-ヒドロキシフタルイミド (NHPI))、金属触媒 (酢酸コバルト、酢酸マンガン) の存在下、パラキシレンを、酢酸溶媒中、温度 150℃圧力 4 MPa で 50% 酸素 (バランス: 窒素) を用いて酸化し、テレフタル酸を生成させた。反応混合液を、常圧で、温度 80℃まで冷却晶析し、濾過し、残存物を酢酸で洗淨して濾過し、テレフタル酸を分離した。ろ液と洗淨液とを合わせて脱酢酸し、濃縮した残渣中の成分を分析したところ、テレフタル酸 2.7 g、酢酸 7.7 g、N-ヒドロキシフタルイミド (NHPI) 0.35 g、フタル酸 (PA) 1.2 g、フタルイミド (PI) 1.4 g、無水フタル酸 (APA) 0.35 g、パラキシレン 0.3 g、

4-カルボチンベンズアルデヒド (4-CBA) 7.8 g、パラトルイル酸 (p-TA) 22.3 g、全コバルト 0.4 g、全マンガン 1.0 g であった。

濃縮物に水 51 g を添加して析出物を温度 25℃ 及び圧力 300 mmHg で濾過し、残存物に水 80 g を添加して同条件で洗浄した。ろ液中への全コバルト 95.2%、全マンガンの分配率は 99.5%、濾過物中への NHP I の分配率は 99.4%、PA 70%、PI 80% であった。

実施例 C 3

10 酸化触媒 (N-ヒドロキシフタルイミド (NHP I))、金属触媒 (酢酸コバルト、酢酸マンガン) の存在下、メタキシレンを、酢酸溶媒中、温度 150℃、圧力 4 MPa で 50% 酸素 (バランス: 窒素) を用いて酸化し、イソフタル酸を生成させた。反応混合液を、常圧で温度 80℃ まで冷却晶析し、濾過し、残存物を酢酸で洗浄し、
15 て濾過し、イソフタル酸を分離した。ろ液と洗浄液とを合わせて脱酢酸し、濃縮した残渣中の成分を分析したところ、イソフタル酸 2.7 g、酢酸 7.8 g、N-ヒドロキシフタルイミド (NHP I) 0.35 g、フタル酸 (PA) 1.2 g、フタルイミド (PI) 1.4 g、無水フタル酸 (APA) 0.35 g、メタキシレン 0.3 g、
20 3-カルボキシベンズアルデヒド (3-CBA) 7.8 g、メタトルイル酸 (m-TA) 22.3 g、全コバルト 0.4 g、全マンガン 1.0 g であった。

濃縮物に水 51 g を添加して析出物を温度 25℃ 及び圧力 300 mmHg で濾過し、残存物に水 80 g を添加して同条件で洗浄した。
25 ろ液中への全コバルト 96.2%、全マンガンの分配率は 99.2%、濾過物中への NHP I の分配率は 98.9%、PA 65%、PI 75% であった。

実施例 C 4

酸化触媒 (N-アセトキシフタルイミド (NAPI))、金属触媒

(酢酸コバルト、酢酸マンガン)の存在下、メタキシレンを、酢酸溶媒中、温度150℃、圧力4MPaで50%酸素(バランス：窒素)を用いて酸化し、イソフタル酸を生成させた。反応混合液を、常圧で温度80℃まで冷却晶析し、濾過し、残存物を酢酸で洗浄して濾過し、イソフタル酸を分離した。ろ液と洗浄液とを合わせて脱酢酸し、濃縮した残渣中の成分を分析したところ、イソフタル酸2.7g、酢酸7.8g、N-アセトキシフタルイミド(NAPI)0.2g、N-ヒドロキシフタルイミド(NHPI)0.2g、フタル酸(PA)1.2g、フタルイミド(PI)1.4g、無水フタル酸(APA)0.4g、メタキシレン0.3g、3-カルボキシベンズアルデヒド(3-CBA)7.8g、メタトルイル酸(m-TA)22.3g、全コバルト0.4g、全マンガン1.0gであった。

濃縮物に水51gを添加して析出物を温度30℃及び圧力300mmHgで濾過し、残存物に水61gを添加して同条件で洗浄した。ろ液中への全コバルト98.2%、全マンガンの分配率は98.7%、濾過物中へのNAPI99.2%、NHPIの分配率は98.9%、PA72%、PI79%であった。

実施例C5

酸化触媒(N-ヒドロキシフタルイミド(NHPI))、金属触媒(酢酸コバルト、酢酸マンガン)の存在下、β-ピコリンを、ニコチンアルデヒドを共酸化剤として用い、酢酸溶媒中、温度140℃圧力2MPaで空気を用いて酸化し、ニコチン酸を生成させた。反応混合液を、脱酢酸し、濃縮物に2-エチルヘキサノールを添加して常圧、温度25℃で冷却晶析し、濾過し、残存物をメタノールで洗浄してろ過し、ニコチン酸を分離した。ろ液と洗浄液とを合わせて脱溶媒し、濃縮した残渣中の成分を分析したところ、ニコチン酸94g、2-エチルヘキサノール164g、N-ヒドロキシフタルイミド(NHPI)2.8g、フタル酸(PA)113g、フタル

イミド (P I) 67.4 g、無水フタル酸 (A P A) 26.2 g、全コバルト 11 g、全マンガン 11.4 g であった。

濃縮物に水 100 g を添加して析出物を温度 30℃ 及び圧力 300 mmHg で濾過し、残存物に水 30 g を添加して同条件で洗浄した。水相中への全コバルト 95.5%、全マンガンの分配率は 99.0%、有機相及び前記濾過物中への N H P I の分配率は 99.4%、フタル酸 (P A) 98%、フタルイミド (P I) 97% であった。

実施例 C 6

酸化触媒 (N-アセトキシフタルイミド (N A P I))、金属触媒 (酢酸コバルト、酢酸マンガン) の存在下、 β -ピコリンを、ニコチンアルデヒドを共酸化剤として用い、酢酸溶媒中、温度 140℃ 圧力 2 MPa で空気を用いて酸化し、ニコチン酸を生成させた。反応混合液を、脱酢酸し、濃縮物に 2-エチルヘキサノールを添加して常圧で、温度 25℃ まで冷却晶析し、濾過し、残存物をメタノールで洗浄して濾過し、ニコチン酸を分離した。ろ液と洗浄液とを合わせて脱溶媒し、濃縮した残渣中の成分を分析したところ、ニコチン酸 92 g、2-エチルヘキサノール 160 g、N-アセトキシフタルイミド (N A P I) 1.0 g、N-ヒドロキシフタルイミド (N H P I) 1.8 g、フタル酸 (P A) 108 g、フタルイミド (P I) 67 g、無水フタル酸 (A P A) 24 g、全コバルト 11 g、全マンガン 11.4 g であった。

濃縮物に水 100 g を添加して析出物を温度 30℃ 及び圧力 300 mmHg で濾過し、残存物に水 30 g を添加して同条件で洗浄した。水相中への全コバルトの分配率は 98.4%、全マンガンの分配率は 98.2%、有機相及び前記濾過物中への N A P I の分配率は 99.4%、N H P I の分配率は 99.2%、フタル酸 (P A) 98%、フタルイミド (P I) 99% であった。

実施例 D 1

酸化触媒 (N-ヒドロキシフタルイミド (N H P I))、金属触媒

(酢酸コバルト、酢酸マンガン)の存在下、パラキシレンを、酢酸溶媒中、温度150℃、圧力4MPaで50%酸素(バランス：窒素)を用いて酸化し、テレフタル酸を生成させた。反応混合液を、常圧で温度80℃まで冷却晶析し、濾過し、残存物を酢酸で洗浄して濾過し、テレフタル酸を分離した。ろ液と洗浄液とを合わせた混合液中の成分を分析したところ、テレフタル酸0.14g、酢酸82.7g、水(H₂O)1.49g、N-ヒドロキシフタルイミド(NHPI)0.02g、フタル酸(PA)0.06g、フタルイミド(PI)0.07g、無水フタル酸(APA)0.01g、パラキシレン0.2g、4-カルボキシベンズアルデヒド(4-CBA)0.4g、パラトルイル酸(p-TA)1.14g、全コバルト0.09g、全マンガン0.23gであった。

前記混合液に、陽イオン交換樹脂(三菱化学(株)製、商品名：強酸性陽イオン交換樹脂「ダイヤイオンPK208ポーラス型」)4.3gを添加し、温度25℃で3時間に亘り吸着処理した。イオン交換樹脂への全コバルトの分配率は96%、全マンガンの分配率は92%、処理された混合液中へのNHPIの分配率は98%、PA97%、PI98%であった。なお、分配率とは、混合液中の成分の含有量に対するイオン交換樹脂に吸着した成分又は液中の成分含有量の割合(重量基準)である。

実施例D2

酸化触媒(N-アセトキシフタルイミド(NAPI))、金属触媒(酢酸コバルト、酢酸マンガン)の存在下、パラキシレンを、酢酸溶媒中、温度150℃、圧力4MPaで50%酸素(バランス：窒素)を用いて酸化し、テレフタル酸を生成させた。反応混合液を、常圧で温度80℃まで冷却晶析し、濾過し、残存物を酢酸で洗浄して濾過し、テレフタル酸を分離した。ろ液と洗浄液とを合わせた混合液中の成分を分析したところ、テレフタル酸0.14g、酢酸82.7g、水(H₂O)1.49g、N-アセトキシフタルイミド

(NAPI) 0.01 g、N-ヒドロキシフタルイミド (NHPI) 0.01 g、フタル酸 (PA) 0.06 g、フタルイミド (PI) 0.07 g、無水フタル酸 (APA) 0.01 g、パラキシレン 0.1 g、4-カルボキシベンズアルデヒド (4-CBA) 0.4 g、
5 パラトルイル酸 (p-TA) 1.14 g、全コバルト 0.09 g、全マンガン 0.23 g であった。

前記混合液に、陰イオン交換樹脂 (三菱化学 (株) 製、商品名：強酸性陰イオン交換樹脂「SA10A (I型) ゲル型」) 4.3 g を添加し、温度 30℃ で 3 時間に亘り吸着処理した。イオン交換樹脂
10 への全コバルトの分配率は 72%、全マンガンの分配率は 65%、処理された混合液中への NHPI の分配率は 99%、PA 97%、PI 95% であった。

実施例 D 3

酸化触媒 (N-ヒドロキシフタルイミド (NHPI))、金属触媒
15 (酢酸コバルト、酢酸マンガン) の存在下、メタキシレンを、酢酸溶媒中、温度 150℃、圧力 4 MPa で 50% 酸素 (バランス：窒素) を用いて酸化し、イソフタル酸を生成させた。反応混合液を、常圧で温度 80℃ まで冷却晶析し、濾過し、残存物を酢酸で洗浄して濾過し、イソフタル酸を分離した。ろ液と洗浄液とを合わせた混
20 合液中の成分を分析したところ、イソフタル酸 0.14 g、酢酸 82.7 g、水 (H₂O) 1.49 g、N-ヒドロキシフタルイミド (NHPI) 0.02 g、フタル酸 (PA) 0.06 g、フタルイミド (PI) 0.07 g、無水フタル酸 (APA) 0.01 g、メタキシレン 0.2 g、3-カルボキシベンズアルデヒド (3-CBA)
25 A) 0.4 g、メタトルイル酸 (m-TA) 1.14 g、全コバルト 0.09 g、全マンガン 0.23 g であった。

前記混合液に、陽イオン交換樹脂 (三菱化学 (株) 製、商品名：強酸性陽イオン交換樹脂「ダイヤイオン SK18 ゲル型」) 4.3 g を添加し、温度 25℃ で 3 時間に亘り吸着処理した。イオン交換樹脂

脂への全コバルトの分配率は95%、全マンガンの分配率は92%、処理された混合液中へのNHPIの分配率は99%、PA91%、PI97%であった。

実施例D4

- 5 酸化触媒（N-ヒドロキシフタルイミド（NHPI））、金属触媒（酢酸コバルト、酢酸マンガン）の存在下、 β -ピコリンを、ニコチンアルデヒドを共酸化剤として用い、酢酸溶媒中、温度140℃、圧力2MPaで空気を用いて酸化し、ニコチン酸を生成させた。反応混合液を、脱酢酸し、濃縮物に2-エチルヘキサノールを添加し、
10 て、常圧で温度25℃まで冷却晶析し、濾過し、残存物をメタノールで洗浄して濾過し、ニコチン酸を分離した。ろ液と洗浄液とを合わせた混合液中の成分を分析したところ、ニコチン酸9.4g、2-エチルヘキサノール160g、酢酸32g、 β -ピコリン63g、メタノール150g、N-ヒドロキシフタルイミド（NHPI）0.5g、
15 フタル酸（PA）10g、フタルイミド（PI）8g、無水フタル酸（APA）2.5g、全コバルト1.1g、全マンガン1.1gであった。

- 前記混合液に、陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製、商品名：キレート樹脂「CR11イミジノ酢酸型」）21.9gを添加し、
20 温度25℃で3時間に亘り吸着処理した。イオン交換樹脂への全コバルトの分配率は94%、全マンガンの分配率は91%、処理された混合液中へのNHPIの分配率は99%、PA92%、PI95%であった。

実施例D5

- 25 酸化触媒（N-ヒドロキシフタルイミド（NHPI））、金属触媒（酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナート）の存在下、シクロヘキサンを、酢酸溶媒中、温度125℃、圧力2MPaで空気を用いて酸化し、アジピン酸を生成させた。反応混合液を、常圧で温度10℃まで冷却晶析し、濾過し、アジピン酸を分離した。分液後

の下層液の成分を分析したところ、シクロヘキサン 9.94 g、シクロヘキサノン 0.76 g、酢酸シクロヘキシル 0.18 g、シクロヘキサノール 0.86 g、酢酸 73.01 g、コハク酸 0.58 g、グルタル酸 0.69 g、アジピン酸 3.04 g、 H_2O 2.60 g、NHPI 0.01 g、PI 0.45 g、PA 0.66 g、全コバルト 0.10 g であった。

- 前記混合液 50 g に、陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製、商品名：強酸性陽イオン交換樹脂「ダイヤイオン PK 208 ポーラス型」）2.5 g を添加し、温度 25℃ で 3 時間に亘り吸着処理した。
- 10 イオン交換樹脂への全コバルトの分配率は 97.5%、処理された混合液中への NHPI の分配率は 98% であった。なお、分配率とは、混合液中の成分の含有量に対するイオン交換樹脂に吸着した成分の含有量の割合（重量基準）である。

実施例 E 1

- 15 シクロヘキサン 4.028 g (50 mmol)、N-ヒドロキシフタルイミド 0.816 g (5 mmol)、コバルト (II) アセチルアセトナート 0.015 g (0.025 mmol)、ベンゾニトリル (200 ml) の混合液を、酸素雰囲気下、100℃ で 6 時間反応させたところ、シクロヘキサン 2.946 g (35 mmol)、シクロヘキサノン 0.981 g (10 mmol)、アジピン酸 0.731 g (2 mmol)、N-ヒドロキシフタルイミド、フタルイミド、フタル酸、コバルト (II) アセチルアセトナートおよびベンゾニトリルを含む反応混合液が得られた。この反応混合液に、26℃ において、シクロヘキサン (20 ml) と水 (150 ml) を加え、完全混合のあと、水層と有機層とに分液させた。得られた有機層にさらに水を加え、完全混合し、水層と有機層とに分液させた。水層と有機層とを、液体クロマトグラフィーにより分析した結果、N-ヒドロキシフタルイミドの有機層への抽出率（反応混合液中に含まれる N-ヒドロキシフタルイミド基準）は 79%、フタルイミドの有
- 20
- 25

機層への抽出率は82%、フタル酸の有機層への抽出率は65%、コバルト(II)アセチルアセトナートの水層への抽出率(反応混合液中に含まれるコバルト(II)アセチルアセトナート基準)は95%であった。

5 実施例E2

アダマンタノール25g(164.2mmol)、N-ヒドロキシフタルイミド5.36g(32.8mmol)、バナジウム(III)アセチルアセトナート0.114g(0.328mmol)、ベンゾニトリル(150ml)、酢酸(150ml)の混合液を、酸素雰囲気下、85℃で20時間反応させたところ、アダマンタノール1.41g(9.2mmol)、アダマンタンジオール13.9g(82.6mmol)、アダマンタントリオール10.5g(57.5mmol)、N-ヒドロキシフタルイミド、フタルイミド、フタル酸、バナジウム(III)アセチルアセトナートおよびベンゾニトリルを含む反応混合液が得られた。この反応混合液から酢酸を留去した後、ベンゾニトリルを加えて300mlとし、26℃において水300mlを加え、完全混合の後水層と有機層とに分液させた。得られた有機層にさらに水を加え、完全混合し、水層と有機層とに分液させた。水層と有機層とを、液体クロマトグラフィーにより分析した結果、N-ヒドロキシフタルイミドの有機層への抽出率(反応混合液中に含まれるN-ヒドロキシフタルイミド基準)は80%、フタルイミドの有機層への抽出率は86%、フタル酸の有機層への抽出率は75%、バナジウム(III)アセチルアセトナートの水層への抽出率(反応混合液中に含まれるバナジウム(III)アセチルアセトナート基準)は93%であった。

実施例E3

2-メチルピリジン9.3g(100mmol)、N-ヒドロキシフタルイミド1.6g(10mmol)、コバルト(II)アセチルアセトナート0.15g(0.5mmol)、酢酸(250ml)の

- 混合物を酸素雰囲気下、 100°C で6時間反応させたところ、2-メチルピリジンの転化率82%で、2-ピリジンカルボン酸（ピコリン酸）が収率77%で得られた。この反応混合液から酢酸を留去した後、ベンゾニトリル400mlと水400mlとを加え、よく振り混ぜた後、静置して、2層に分液させた。得られた有機層に、さらに水400mlを加え、よく振り混ぜた後、静置して2層に分液させた。水層と有機層とを、液体クロマトグラフィーにより分析した結果、N-ヒドロキシフタルイミドの有機層への抽出率（反応混合液中に含まれるN-ヒドロキシフタルイミド基準）は83%、
- 5 フタルイミドの有機層への抽出率は85%、フタル酸の有機層への抽出率は66%、コバルト（II）アセチルアセトナートの水層への抽出率（反応混合液中に含まれるコバルト（II）アセチルアセトナート基準）は97%であった。

実施例 E 4

- 15 アダマンタン30.68kg（0.23kmol）、N-ヒドロキシフタルイミド5.51kg（0.03kmol）、バナジウム（II）アセチルアセトナート0.05kg（0.0001kmol）、酢酸204.57kgの混合物を、酸素雰囲気下、 90°C で4.5時間反応させたところ、アダマンタン0.28kg（0.002kmol）、アダマンタノール6.48kg（0.04kmol）、アダマンタノン2.95kg（0.02kmol）、アダマンタンジオール10.73kg（0.06kmol）、アダマンタントリオール2.78kg（0.02kmol）、N-ヒドロキシフタルイミド0.88kg、フタルイミド0.22kg、バナジウム（III）アセチルアセトナート0.05kgおよび酢酸を含む反応混合液が得られた。この反応混合液から酢酸を留去した後、水110.31kgを加え、 40°C で攪拌した後、析出物を濾過により除去した。ろ液にn-ブタノール71.60kgとn-ヘプタン71.60kgの混合液を加え、 25°C において完全混合のあと、水層と有機層とに
- 20
- 25

分液させた。得られた水層にn-ブタノール61.37kgとn-ヘプタン61.37kgの混合液を加え、25℃において完全混合のあと、水層と有機層とに分液させた。この操作を再度繰り返した後、水層と有機層とを、液体クロマトグラフィーにより分析した結果、N-ヒドロキシフタルイミドの有機層への抽出率（ろ液中に含まれるN-ヒドロキシフタルイミド基準）は100%、フタルイミドの有機層への抽出率は100%、バナジウム（III）アセチルアセトナートの水層への抽出率（ろ液中に含まれるバナジウム（III）アセチルアセトナート基準）は83%であった。

10 実施例 F 1

フラスコ内に3Nの水酸化ナトリウム水溶液50mlを入れ、攪拌下、粉末状のフタルイミド（8.8g、0.06mol）をゆっくりと加えた。その後、97℃で2時間攪拌し、フタル酸ナトリウム塩を含む水溶液を得た。この水溶液に常温で希塩酸を加えフタル酸にした後、濃縮・濾過によりフタル酸を回収した。次に、ヒドロキシルアミン塩酸塩 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ （8.3g、0.12mol）をピリジン100mlに溶解した後、回収したフタル酸を加え、50℃で1時間攪拌し、更に温度を95℃に上げて3時間攪拌したところ、N-ヒドロキシフタルイミド（7.3g、収率75%）が生成していた。

実施例 F 2

フラスコ内に1Nの塩酸50mlを入れ、攪拌下、粉末状のフタルイミド（2.9g、20mmol）をゆっくりと加えた。97℃で、3時間攪拌し、フタル酸を含む水溶液を得た。この水溶液を濃縮後、濾過によりフタル酸を回収した。次にヒドロキシルアミン塩酸塩 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ （1.39g、40mmol）をピリジン100mlに溶解した後、回収したフタル酸を加え、97℃で4時間攪拌したところ、N-ヒドロキシフタルイミド（2.3g、収率71%）が生成していた。

実施例 F 3

フラスコ内に 2 N の塩酸 50 ml を入れ、攪拌下、粉末状のフタルイミド (7.4 g、0.05 mol) をゆっくりと加えた。その後、97℃で3時間攪拌し、フタル酸を含む水溶液を得た。この水溶液を濃縮後、濾過によりフタル酸を回収した。次に、このフタル酸とピリジン 100 ml と硫酸 0.5 g をフラスコに入れ、100℃で反応により生じた水を留去しながら3時間攪拌したところ、無水フタル酸を含む混合液が得られた。この混合液にヒドロキシルアミン塩酸塩 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (6.9 g、0.1 mol) を加えて、50℃で3時間攪拌したところ、N-ヒドロキシフタルイミド (5.74 g、収率 70%) が生成していた。

実施例 F 4

フラスコ内に 1 N の水酸化ナトリウム水溶液 50 ml を入れ、攪拌下、粉末状の N-シクロヘキシルオキシフタルイミド (4.9 g、20 mmol) をゆっくりと加えた。97℃で、5時間攪拌し、フタル酸ナトリウム塩を含む水溶液を得た。この水溶液に希塩酸を加えフタル酸にして、濃縮後、濾過によりフタル酸を取り出した。このフタル酸と、ピリジン 50 ml、及び硫酸 0.05 g をフラスコ内に入れ、95℃で4時間攪拌したところ無水フタル酸を含む混合液を得た。この混合液にヒドロキシルアミン塩酸塩 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (2.8 g、40 mmol) を加えて、50℃で3時間攪拌したところ、N-ヒドロキシフタルイミド (2.6 g、収率 81%) が生成していた。

実施例 F 5

シクロヘキサン 1500 g (17.82 mol)、N-ヒドロキシフタルイミド 3.16 g (0.019 mol)、酢酸コバルト 0.045 g (0.18 mmol) の混合液を、酸素雰囲気下、温度 160℃、圧力 40 kgf/cm² (3.92 MPa) で2時間反応させたところ、シクロヘキサン 1334 g (15.84 mol)、シクロ

ヘキサノール 83.89 g (0.84 mol)、シクロヘキサノン 59.47 g (0.61 mol)、フタルイミド 1.77 g (0.012 mol)、N-シクロヘキシルオキシフタルイミド 1.30 g (0.005 mol) を含む混合液が得られた。この反応混合液よりシクロヘキサンを留去した後、2 N (2 mol/L) の水酸化ナトリウム水溶液 (30 ml) を加え、97℃において2時間完全混合の後、1時間静置したところ、水層と有機層に分液し、フタルイミド及びN-シクロヘキシルオキシフタルイミドはフタル酸ナトリウム塩へ転化して水層に分配された。この水層に希塩酸を加えフタル酸にして、濃縮・濾過によりフタル酸を取り出した。次にヒドロキシルアミン塩酸塩 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (1.39 g、40 mmol) をピリジン 50 ml に溶解した後、回収したフタル酸を加え、97℃で4時間攪拌した。この混合液を濃縮後、濾過して、ヘキサンで洗浄することにより、N-ヒドロキシフタルイミド 2.05 g (0.013 mol) を得た。N-ヒドロキシフタルイミドの再生率 (反応に用いたN-ヒドロキシフタルイミドに対する再生したN-ヒドロキシフタルイミドの割合) は65%であった。

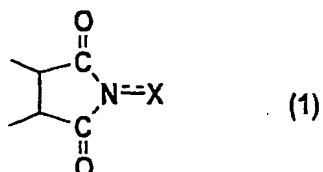
実施例 F 6

シクロヘキサン 1500 g (17.82 mol)、N-ヒドロキシフタルイミド 3.16 g (0.019 mol)、酢酸コバルト 0.045 g (0.18 mmol) の混合液を、酸素雰囲気下、温度 160℃、圧力 40 kgf/cm² (3.92 MPa) で2時間反応させたところ、シクロヘキサン 1275 g (15.13 mol)、シクロヘキサノール 130.8 g (1.31 mol)、シクロヘキサノン 89.69 g (0.92 mol)、フタルイミド 2.07 g (0.014 mol)、N-シクロヘキシルオキシフタルイミド 0.78 g (0.003 mol) を含む混合液が得られた。この反応混合液よりシクロヘキサンを留去した後、2 N (2 mol/L) の水酸化ナトリウム水溶液 (30 ml) を加え、97℃において2時間完全混合の後、

- 1 時間静置したところ、水層と有機層に分液し、フタルイミド及び
N-シクロヘキシルオキシフタルイミドはフタル酸ナトリウム塩へ
転化して水層に分配された。この水層に希塩酸を加えフタル酸にし
た後、濃縮・濾過によりフタル酸を取り出した。このフタル酸と、
5 ピリジン 50 ml、及び硫酸 0.05 g をフラスコ内に入れ、95℃
で 4 時間攪拌したところ無水フタル酸を含む混合液を得た。この混
合液にヒドロキシルアミン塩酸塩 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (2.8 g、4
0 mmol) を加えて、50℃で 3 時間攪拌した。この混合液を濃
縮後濾過し、シクロヘキサンで洗浄することにより、N-ヒドロキ
10 シフタルイミド 2.21 g (0.013 mol) を得た。N-ヒド
ロキシルフタルイミドの再生率 (反応に用いた N-ヒドロキシフタ
ルイミドに対する再生した N-ヒドロキシフタルイミドの割合) は
70% であった。

請求の範囲

1. 下記式 (1)



5

(式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基又はアシルオキシ基を示す)
で表されるイミド単位を有するイミド化合物の存在下、基質を反応
させて得られる反応混合物から、反応生成物と前記イミド化合物と
を分離する方法であって、

- 10 (A1) 炭化水素類、鎖状エーテル類及び水から選択された少なく
とも1種の溶媒を用いてイミド化合物を晶析させる溶媒晶析工程、
(A2) 冷却晶析により反応生成物を晶析させる冷却晶析工程、又
は

- (B) 少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液
15 可能な非水溶性溶媒とを用いて、反応生成物を非水溶性溶媒層に、
イミド化合物を水性溶媒層に分配する抽出工程を含む方法。

2. 溶媒晶析工程 (A1) において、炭化水素類が、炭素数4
～16の脂肪族炭化水素類又は炭素数4～16の脂環式炭化水素類
であり、鎖状エーテル類が、ジC₁₋₆アルキルエーテル又はC₁₋₆ア
20 ルキルC₆₋₁₀アリールエーテルである請求項1記載の分離方法。

3. 溶媒晶析工程 (A1) において、イミド化合物が芳香族イ
ミド化合物であり、反応生成物が、脂環式炭化水素類又は脂環式ア
ルコール類の酸化反応生成物であり、かつ晶析溶媒に可溶性である
請求項1記載の分離方法。

- 25 4. 冷却晶析工程 (A2) において、反応溶媒として、反応生

成物に対して貧溶媒であり、かつイミド化合物に対して良溶媒である溶媒を用いる請求項 1 記載の分離方法。

5 5. 冷却晶析工程 (A 2) において、反応溶媒として、 C_{1-4} カルボン酸、 C_{1-10} アルコール又は含水溶媒を用いる請求項 1 記載の分離方法。

6. 冷却晶析工程 (A 2) において、反応生成物が、脂環式炭化水素類又はメチル基含有芳香族性化合物の酸化反応生成物である請求項 1 記載の分離方法。

10 7. 冷却晶析工程 (A 2) において、イミド化合物が芳香族イミド化合物であり、反応生成物が、炭素数 6 以上の脂肪族カルボン酸又は芳香族カルボン酸である請求項 1 記載の分離方法。

8. 抽出工程 (B) において、水性溶媒が水である請求項 1 記載の分離方法。

15 9. 抽出工程 (B) において、水性溶媒が塩基を含有する請求項 1 記載の分離方法。

10. 抽出工程 (B) において、反応生成物とイミド化合物との分離に先立って、反応混合物を加水分解処理に供する請求項 1 記載の分離方法。

20 11. 塩基を含有する水性溶媒を用いて反応混合物を加水分解する請求項 10 記載の分離方法。

12. 抽出工程 (B) において、非水溶性溶媒が、炭化水素類及びエーテル類から選択された少なくとも 1 種である請求項 1 記載の分離方法。

25 13. 抽出工程 (B) において、非水溶性溶媒を反応溶媒として用いる請求項 1 記載の分離方法。

14. 抽出工程 (B) において、反応生成物が、脂環式炭化水素類又はメチル基又はメチレン基を有する芳香族炭化水素類の酸化反応生成物であり、かつ非水溶性である請求項 1 記載の分離方法。

15. 抽出工程 (B) において、反応生成物が、環状アルコー

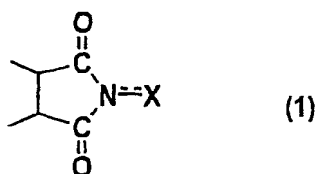
ル、環状ケトン、環状炭化水素基を有するアルデヒド及び環状炭化水素基を有するカルボン酸である請求項 1 記載の分離方法。

16. 溶媒の存在下で反応させ、反応生成物及びイミド化合物の分離に先だって、反応混合物を濃縮工程に供し、溶媒を分離する
5 請求項 1 記載の分離方法。

17. さらに助触媒の存在下で基質を反応させる請求項 1 記載の分離方法。

18. イミド化合物が、基質を酸化するための酸化触媒であり、反応生成物が、前記基質に対応する酸化反応生成物である請求項 1
10 記載の分離方法。

19. 下記式 (1)



(式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基又はアシルオキシ基を示す)
15 で表されるイミド単位を有するイミド化合物と金属触媒とを含む混合物から、前記イミド化合物と前記金属触媒とを分離する方法であって、

(C) 晶析溶媒を用いてイミド化合物を晶析させる溶媒晶析工程、
(D) 吸着処理により金属触媒を吸着させる吸着工程、又は
20 (E) 少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用いて、イミド化合物を非水溶性溶媒層に、金属触媒を水性溶媒層に分配する抽出工程を含む方法。

20. 溶媒晶析工程 (C) において、晶析溶媒が水性溶媒である請求項 19 記載の方法。

25 21. 溶媒晶析工程 (C) において、水性溶媒が水である請求項 19 記載の方法。

22. 溶媒晶析工程（C）において、イミド化合物が、芳香族イミド化合物であり、金属触媒が、遷移金属化合物および周期表13族元素を含む化合物から選択された少なくとも1種の化合物であり、かつ水性溶媒に可溶性である請求項19記載の方法。

5 23. 吸着工程（D）において、イオン交換体を用いて吸着処理する請求項19記載の分離方法。

24. 吸着工程（D）において、金属触媒が、遷移金属化合物および周期表13族元素を含む化合物から選択された少なくとも1種の化合物である請求項19記載の分離方法。

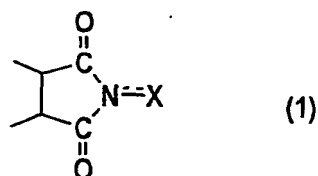
10 25. 抽出工程（E）において、水性溶媒が水である請求項19記載の分離方法。

26. 抽出工程（E）において、非水溶性溶媒が、炭化水素類、アルコール類、ニトリル類およびこれらの混合溶媒から選択された少なくとも1種である請求項19記載の分離方法。

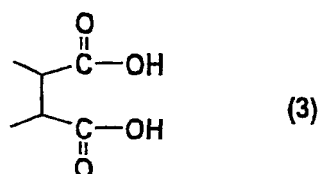
15 27. 抽出工程（E）において、イミド化合物が芳香族イミド化合物であり、金属触媒が、遷移金属化合物および周期表13族元素を含む化合物から選択された少なくとも一種であり、かつ水溶性であり、水性溶媒が水であり、非水溶性溶媒が炭素数6以上の炭化水素類、炭素数4以上のアルコール類、芳香族ニトリル類およびこ
20 れらの混合溶媒から選択された少なくとも1種である請求項19記載の分離方法。

28. イミド化合物及び金属触媒が、基質を酸化するための酸化触媒であり、前記基質を酸化させて得られた反応混合物から、前記イミド化合物と前記金属触媒とを分離する請求項19記載の分離
25 方法。

29. 下記式（1）



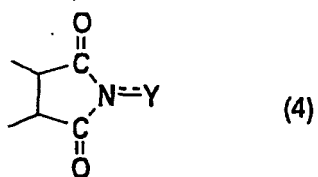
(式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基又はアシルオキシ基である)
 で表されるイミド単位を有するイミド化合物を反応に用いて、失活
 イミド化合物から前記イミド化合物を再生する方法であって、前記
 5 失活イミド化合物を加水分解処理して、下記式(3)



で表される単位を有するジカルボン酸又はその塩に変換し、前記ジ
 カルボン酸又はその塩、あるいは前記ジカルボン酸の反応性誘導体
 10 に、(i)ヒドロキシルアミンを反応させるか、又は(ii)O-置換ヒド
 ロキシルアミンを反応させた後、酸で処理して、前記イミド化合物
 を再生する方法。

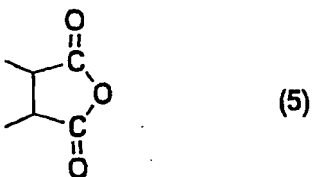
30. 失活したイミド化合物が、下記式(4)

15



(式中、Yは水素原子又はアルコキシ基を示す)
 で表される単位を有するイミド化合物又はその開環誘導体である請
 求項29記載の再生方法。

31. 式(3)で表される単位を有するジカルボン酸の反応性誘導体が、下記式(5)

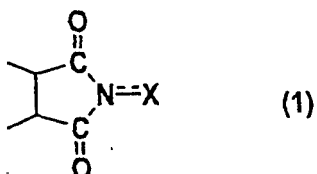


5 で表される単位を有する環状無水物である請求項29記載の再生方法。

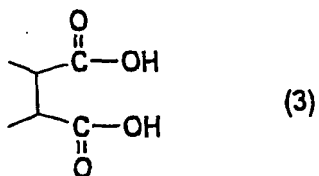
32. 再生したイミド化合物を反応系にリサイクルする請求項29記載の再生方法。

33. 下記式(1)

10



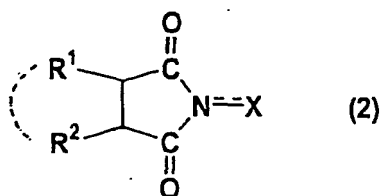
(式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基又はアシルオキシ基である)
 で表されるイミド単位を有するイミド化合物の存在下、有機基質を
 反応させる工程、前記反応工程において生成した反応生成物とイミ
 ド化合物とを分離する工程、前記反応工程において失活したイミド
 15 化合物を加水分解処理して、下記式(3)



で表される単位を有するジカルボン酸又はその塩に変換し、前記ジ
 カルボン酸又はその塩、あるいは前記ジカルボン酸の反応性誘導体

に、(i)ヒドロキシルアミンを反応させるか、又は(ii)O-置換ヒドロキシルアミンを反応させた後、酸で処理して、前記イミド化合物を再生する工程、及び再生したイミド化合物を反応工程にリサイクルするリサイクル工程を含む有機化合物の製造プロセス。

5 34. イミド化合物が、下記式(2)



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、
 10 アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は、互いに結合して二重結合、あるいは芳香族性又は非芳香族性環を形成してもよく、 R^1 及び R^2 により形成される芳香族性又は非芳香族性環は、前記式(1)で示されるイミド単位を少なくとも1つ有していてもよい。 X は前記に同じ)
 15 で表されるイミド化合物である請求項1、19又は29のいずれかの項に記載の方法。

35. イミド化合物が、 R^1 及び R^2 が、互いに結合して芳香族性環を形成している芳香族化合物である請求項32記載の方法。



.

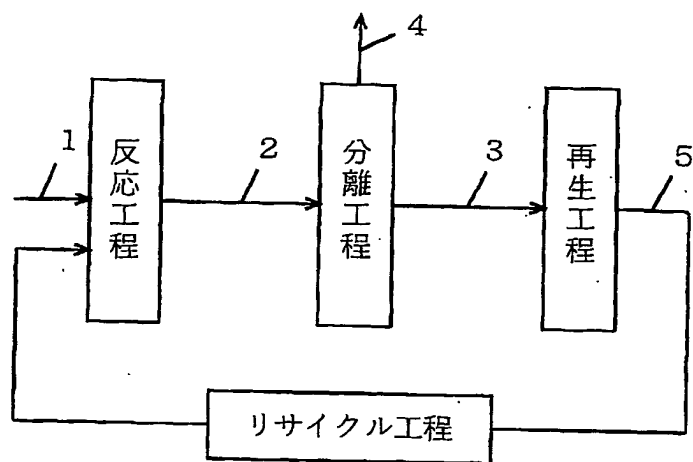
.

,

,

1 / 1

図 1





7

4

2

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/02844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J 31/40, C07D 209/48, B01D 9/02, 11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J 21/00-38/74, C07D 209/48, B01D 9/02, 11/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JICST FILE (JOIS): imide catalyst; imide*catalyst*(regeneration+refinement+collection+separation)(in Japanese)
WPI/L (QUESTEL): imide*catalys*(refin?+collect?+recyc?+separat?)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5030739, A (Hoffman-La Roche Inc.), 09 July, 1991 (09.07.91), Claims; description; column 4, lines 50 to 62; working example & JP, 7-74168, B2	1-3, 16, 18
Y	Claims; description; column 7, lines 9 to 17; working example & EP, 198351, A2	1-18
A		29-35
Y	JP, 11-188265, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 13 July, 1999 (13.07.99), Claims; description; page 12, column 21, lines 25 to 32 (Family: none)	1-18, 19-28
A		29-35
X	JP, 63-5076, A (Kawasaki Kasei Chem. Ltd.), 11 January, 1988 (11.01.88),	19
Y	Claims; description; page 3, upper right column, line 15 to lower left column, line 1; working example 1(2), (Family: none)	19-28

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 June, 2001 (26.06.01)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2001 (03.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/02844

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 31/40, C07D 209/48, B01D 9/02, 11/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, C07D 209/48, B01D 9/02, 11/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 JICSTファイル (JOIS) : イミド触媒; イミド*触媒* (再生+精製+回収+分離)
 WPI/L (QUESTEL) : imide*catalys?*(refin?+collect?+recyc?+separat?)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5030739, A (Hoffman-La Roche Inc.) 9. 7月. 1991 (09. 07. 91), 特許請求の範囲, 明細書第4欄第50-62行, 実施例&JP, 7-741	1-3, 16, 18
Y	68, B2, 特許請求の範囲, 明細書第7欄第9-17行, 実施例&EP, 19	1-18
A	8351, A2	29-35
Y	JP, 11-188265, A (ダイセル化学工業株式会社) 13. 7月. 1999 (13. 07. 99), 特許請求の範囲, 明細書第12頁第21欄第25-32行 (フ	1-18, 19-28
A	ミリーなし)	29-35

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 06. 01

国際調査報告の発送日

03.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 63-5076, A (川崎化成工業株式会社) 11. 1月. 1988 (11. 01. 88), 特許請求の範囲, 明細書第3頁右上欄第15行-左下欄第1行, 実施例1(2) (ファミリーなし)	19
Y		19-28